

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

PEDRO HENRIQUE SOARES PINTO

**REDUÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO DO CARBETO DE
SILÍCIO POR ADITIVAÇÃO COM FLUORETO DE LÍTIO**

**RIO DE JANEIRO
2022**

PEDRO HENRIQUE SOARES PINTO

REDUÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO DO CARBETO DE
SILÍCIO POR ADITIVAÇÃO COM FLUORETO DE LÍTIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência em Ciências dos Materiais.

Orientador(es): Cel Eduardo Sousa Lima, D.C
Professor Márcio Celso Fredel, Dr.-Ing

Rio de Janeiro

2022

©2022

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Soares Pinto, Pedro Henrique.

Redução da Temperatura de Sinterização do Carbetto de Silício por Aditivação com Fluoreto de Lítio / Pedro Henrique Soares Pinto. – Rio de Janeiro, 2022.
87 f.

Orientador(es): Cel Eduardo Sousa Lima e Professor Márcio Celso Fredel.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciências dos Materiais, 2022.

1. Carbetto de Silício. 2. Fluoreto de Lítio. 3. Sinterização por Fase Líquida.
i. Lima, Cel Eduardo Sousa (orient.) ii. Fredel, Professor Márcio Celso (orient.)
iii. Título

PEDRO HENRIQUE SOARES PINTO

Redução da Temperatura de Sinterização do Carbetto de Silício por Aditivção com Fluoreto de Lítio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência em Ciências dos Materiais.

Orientador(es): Cel Eduardo Sousa Lima e Professor Márcio Celso Fredel.

Aprovado em Rio de Janeiro, 3 de fevereiro de 2022, pela seguinte banca examinadora:

Eduardo Sousa Lima

Prof. **Eduardo Sousa Lima** - D.C. do IME - Presidente



Documento assinado digitalmente

MARCIO CELSO FREDEL

Data: 24/03/2022 11:04:03-0300

CPF: 466.706.459-53

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. **Marcio Celso Fredel** - Dr.- Ing. do IME

Sergio Neves Monteiro

Prof. **Sergio Neves Monteiro** - D.C. do IME

José Brant de Campos

Prof. **José Brant de Campos** - D.C. da UERJ

Rio de Janeiro

2022

*Este trabalho é dedicado a todos que a mim confiaram
e aqueles que nunca acreditaram, ficaram para trás.*

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus, pois sem Ele nada disso estaria se concretizando.

Aos meus orientadores, Coronel Eduardo de Sousa Lima e Professor Márcio Celso Fredel pela orientação e a todos do Instituto Militar de Engenharia, professores, funcionários e técnicos por me receberem e por todo auxílio dado.

Gostaria de agradecer à empresa Fiven por fornecer o Carbetto de Silício para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos amigos que fiz no laboratório de Cerâmica, Aquiles, Fortini, Camila, Karina, Magno e entre outros. Agradeço a todos que de alguma forma ajudaram a concluir esse projeto.

Agradeço também ao Professor Altair Sória Pereira, da UFRGS, pela disponibilização dos fornos de sinterização

Agradeço à minha irmã Juliana, à Thaynara, aos meus pais, Helois e Vânia, aos meus tios, Milton e Regina, aos meus afilhados e primos por todo incentivo e apoio.

*“– Poderia me dizer, por favor, que caminho devo tomar para ir embora daqui?
– Isso depende muito de para onde quer ir – respondeu o Gato.
– Para mim? Tanto faz (...) – disse a menina.
– Nesse caso, qualquer caminho serve – afirmou o Gato.”
(Alice no País das Maravilhas)*

RESUMO

Esta pesquisa analisou a redução da temperatura de sinterização do carbetto de silício (SiC) por aditivção com fluoreto de lítio (LiF) cujo objetivo principal é a formação da fase líquida/viscosa em baixa temperatura, com o intuito de reduzir a temperatura de sinterização otimizando o custo de produção em larga escala. A partir do estudo bibliográfico foi constatado não haver precedentes da utilização do LiF com o SiC, tornando a presente pesquisa uma inovação. O estudo verificou o comportamento de adições de LiF no SiC puro denominado SiC-1 e no SiC comercialmente aditivado com Al_2O_3 e Y_2O_3 , intitulado como SiC-2. O SiC-1, foi aditivado nas proporções de 5, 10 e 15 % em peso de LiF. Já o SiC-2, foi acrescido com 0,1, 0,5 e 1,0 % em peso de LiF. Nessa etapa foi confeccionada uma mistura sem adição de LiF para comparativo. As misturas foram desumidificadas, homogeneizadas, desaglomeradas, peneiradas e prensadas uniaxialmente as pressões de 28 e 200 MPa. Inicialmente a retirada dos ligantes a 1.100 °C, e a sinterização a 1.800 °C em atmosfera de argônio. Os pós de SiC e LiF, quando recebidos foram caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica e medidas de densidade, porosidade, retração, perda de massa, dureza e flexão biaxial. O SiC-1, após a retirada dos ligantes, formou uma película superficial. Essa película exsudada de LiF, provocou a quebra dos corpos de prova e demonstrou que percentagens acima de 1,0 % em peso LiF não concede condições da realização dos ensaios propostos na pesquisa. Para o SiC-2, as reações ocorridas entre o LiF e a Al_2O_3 nele contida, após sinterizados mantiveram-se conforme a literatura, ocorrendo as formações de espinélios e de fase líquida/viscosa conforme verificado pelo ensaio de microscopia eletrônica de varredura, além da volatilização do flúor e a perda de massa por formação de gases indicadas pelo ensaio de raio X. Foram conseguidas densidades por Arquimedes, entre 76 a 81 %, assim como elevada porosidade aparente, da ordem de 6,1 a 17,4 %. Foram encontrados os seguintes valores de dureza: Vickers de 10,2 a 10,4 GPa e Knoop 57,5 a 59,6 MPa. Para o ensaio de tenacidade à fratura, não foi possível calcular os valores devido à falta de formações de trincas pelo indentador. O ensaio de resistência biaxial foram encontrados valores da ordem de 143,9 a 308,6 GPa. Os resultados mostraram que a melhor faixa de composição de LiF encontra-se abaixo de 0,1 % em peso, pois tal percentagem apresentou melhor densificação, menor perda de massa, melhor dureza e flexão biaxial. Logo, nota-se que o LiF se mostrou promissor como aditivo de sinterização do SiC comercial.

Palavras-chave: Carbetto de Silício. Fluoreto de Lítio. Sinterização por Fase Líquida.

ABSTRACT

This research analyzed the reduction of the sintering temperature of silicon carbide (SiC) by additivation with lithium fluoride (LiF) whose main objective is the formation of the liquid/viscous phase at low temperature, in order to reduce the desintering temperature, optimizing the cost. of large-scale production. From the bibliographic study, it was found that there was no precedent for the use of LiF with SiC, making the present research an innovation. The study verified the behavior of LiF additions in pure SiC called SiC-1 and in SiC commercially added with Al_2O_3 and Y_2O_3 , called SiC-2. SiC-1 was added in proportions of 5, 10 and 15 % by weight of LiF. On the other hand, SiC-2 was added with 0,1, 0,5 and 1,0 % by weight of LiF. In this step, a mixture was made without the addition of LiF for comparison. The mixtures were dehumidified, homogenized, deagglomerated, sieved and uniaxially pressed at pressures of 28 and 200 MPa. Initially, the ligands were removed at 1.100°C , and sintered at 1.800°C in an argon atmosphere. The SiC and LiF powders, when received, were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The sintered samples were characterized by X-ray diffraction, electron microscopy and measurements of density, porosity, shrinkage, mass loss, hardness and biaxial bending. The SiC-1, after the ligands were removed, formed a surface film. This exuded LiF film caused the specimens to break and demonstrated that percentages above 1.0 % by weight LiF do not allow for the performance of the tests proposed in the research. For SiC-2, the reactions that occurred between LiF and the Al_2O_3 contained in it, after sintering, were maintained according to the literature, with the formation of spinels and liquid/viscous phase, as verified by the scanning electron microscopy assay, in addition to fluoride volatilization and the loss of mass due to the formation of gases indicated by the X-ray test. Densities were obtained by Archimedes, between 76 and 81 %, as well as high apparent porosity, in the order of 6,1 to 17,4 %. The following hardness values were found: Vickers from 10,2 to 10,4 GPa and Knoop from 57,5 to 59,6 MPa. For the fracture toughness test, it was not possible to calculate the values due to the lack of crack formations by the indenter. In the biaxial strength test, values ranging from 143,9 to 308,6 GPa were found. LiF composition range is below 0,1 % by weight, as this percentage showed better densification, lower mass loss, better hardness and biaxial bending. Therefore, it is noted that LiF showed promise as a sintering additive for commercial SiC.

Keywords: Silicon Carbide. Lithium Fluoride. Liquid Phase Sintering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Unidade estrutural do SiC: (a) Tetraedro CSi_4 ; (b) Tetraedro SiC_4 . . .	18
Figura 2 – Duas Duplas Camadas: (a) Paralelas, (b) Anti-paralelas.	19
Figura 3 – Estrutura Blenda de Zinco e Wurtzita.	19
Figura 4 – Notação Cristalográfica Hexagonal, Usada Para Cristais SiC Independentes da Simetria da Rede Real. É baseado em Quatro Índices Miller-Bravais a_1 , a_2 , a_3 e c	20
Figura 5 – (a) Ilustração das Três Posições Diferentes que o Quadro Hexagonal de Bicamadas de SiC Pode Assumir na Rede. (b) ABCABC é a Sequência de Empilhamento de 3C-SiC Cúbico (Estrutura de Blenda de Zinco). .	20
Figura 6 – Carbetos de Silício: (a) e (b) Carbetos de Silício Preto, (c) Carbetos de Silício Verde.	21
Figura 7 – Esquema Simplificado do Processo Acheson.	22
Figura 8 – Modelo do Processo SHS para o SiC: (a) Acionamento do Filamento; (b) Início da Reação; (c) Propagação da Onda de Reação; (d) Fim da Reação e Filamento Desligado.	23
Figura 9 – Representação Geral Super Simplificada da Estrutura Molecular de Compostos de Organossilício Pré-Cerâmicos	24
Figura 10 – Esquema das Transições Moleculares e Microestruturais que Ocorrem Durante a Preparação de Vidros de Oxicarbeto de Silício, a Partir de Precursores Poliméricos de Polissiloxanos.	25
Figura 11 – Prensagem Uniaxial a Frio: (a) Carregamento da Matriz; (b) Prensagem; (c) Ejeção.	27
Figura 12 – Sinterização em Fase Sólida - Estágio Inicial: (a) Rearranjo das Partículas, (b) Redução dos Poros, (c) Formação dos Pescoços	28
Figura 13 – Sinterização em Fase Sólida - Estágio Intermediário: (a) Início do Fechamento dos Poros, (b) Retração das Partículas, (c) Fechamento das Arestas e Formação dos Pescoços.	29
Figura 14 – Sinterização em fase sólida - Estágio Final: (a) Início da Aglomeração dos Poros, (b) Maior Densificação do Cerâmico, (c) Crescimento Total dos Grãos e Fechamento dos Poros.	29
Figura 15 – Etapas do Estágio da sinterização Por Fase Líquida: (a) Rearranjo do Líquido Entre as Partículas, (b) Redução dos Vazios Entre As Partículas, (c) Formação dos Contornos e Remoção dos Poros.	30
Figura 16 – Sinterização por Fase Viscosa: (a) Formação de Pequenos Pontos do Líquido, (b) União dos Pontos, (c) Preenchimento dos Capilares Pelo Líquido, (d) Rearranjo das Partículas Cristalizadas.	31

Figura 17 – Estrutura LiF.	32
Figura 18 – Ângulo de Contato de um Líquido em uma Superfície Sólida.	34
Figura 19 – Comparação dos Possíveis Comportamentos dos Fluidos Sobre uma Superfície.	34
Figura 20 – Montagem Misturador em Y: a) Desenho Técnico, b) Montagem, c) Misturador Pronto.	38
Figura 21 – Agitador Mecânico com Misturador em Y.	38
Figura 22 – Cadinho para Sinterização.	39
Figura 23 – Matriz de Compactação: (a) Matriz, (b) Punção, (c) Espaçador.	40
Figura 24 – Ensaio de Flexão.	40
Figura 25 – Fornos da Sinterização: (a) Forno Termoelétrico Sanchis, (b) Forno Thermal Technology.	41
Figura 26 – Curva de Aquecimento e Resfriamento - Retirada de Ligantes.	42
Figura 27 – Curva de Aquecimento e Resfriamento - Sinterização.	42
Figura 28 – Propagação radial típica de fissuras para medição da tenacidade à fratura por indentação Vickers.	44
Figura 29 – Ensaio de Flexão Biaxial:(a) Equipamento Universal; (b) Dispositivo para Ensaio de Flexão.	45
Figura 30 – Micrografia SiC-1. (a) Aumento 5.000 X, (b) 15.000 X.	47
Figura 31 – Micrografia SiC-2. (a) Aumento 100 X, (b) Aumento 300 X.	48
Figura 32 – Fluoreto de Lítio Alpha Aesar. (a) Aumento 10.000 X, (b) Aumento 20.000 X.	48
Figura 33 – Corpos Verdes: D1, D2, D3 e D4.	49
Figura 34 – Corpos Verdes para Ensaio de Flexão.	49
Figura 35 – Corpos Verdes - Sistema Li-Al-Y.	49
Figura 36 – Corpos de Prova Após a Retirada dos Ligantes - (a) S1; (b) S2; (c) S3.	51
Figura 37 – Corpos de Prova S3 - Glóbulos.	52
Figura 38 – EDS dos Glóbulos.	52
Figura 39 – Corpos de Prova Sinterizados - (a) D2; (b) D3; (c) D4.	54
Figura 40 – Corpos de Prova Sinterizados Sistema Li-Al-Y.	54
Figura 41 – Corpos de Prova Sinterizados - D2: (a) 100 X; (b) 500 X.	56
Figura 42 – Corpos de Prova Sinterizados - D2: (a) 5.000 X; (b) 10.000 X.	57
Figura 43 – EDS - Corpo de Prova D2: Líquido e Partículas.	57
Figura 44 – Corpos de Prova Sinterizados - D3: (a) 100 X; (b) 500 X.	58
Figura 45 – Corpos de Prova Sinterizados - D3: (a) 5.000X; (b) 20.000X.	58
Figura 46 – EDS - Corpo de Prova D3: Líquido e Partículas.	59
Figura 47 – Corpos de Prova Sinterizados - D4: (a) 100 X; (b) 500X.	59
Figura 48 – Corpos de Prova Sinterizados - D4: (a) 5.000X; (b) 20.000X.	60
Figura 49 – EDS - Corpo de Prova D4: Líquido e Partículas.	60

Figura 50 – Corpos de Prova Sinterizados Li-Al-Y: (a) 5.000X; (b) 10.000X.	61
Figura 51 – EDS - Corpo de Prova Li-AL-Y: Líquido e Partículas.	62
Figura 52 – Difratoograma Pós SiC-2: D1, D2, D3, D4.	62
Figura 53 – Difratoograma Pastilhas SiC-2: D2, D3, D4.	63
Figura 54 – Difratoograma Pastilha Li-Al-Y.	64
Figura 55 – Corpos de Prova Embutidos.	69
Figura 56 – Indentação Vickers.	70
Figura 57 – Pastilhas Fraturadas.	71
Figura 58 – Tabela Comparativa de Rugosidade.	83
Figura 59 – Dados dos Corpos Verdes D1 (1,0 % de peso de LiF).	84
Figura 60 – Dados dos Corpos Verdes D2 (0,50 % de peso de LiF).	84
Figura 61 – Dados dos Corpos Verdes D3 (0,10 % de peso de LiF).	85
Figura 62 – Dados dos Corpos Verdes D4 (0,0 % de peso de LiF).	85
Figura 63 – Dados dos Corpos Sinterizados - LiF - Alumina - Ítria.	85
Figura 64 – Dados dos Corpos Sinterizados D2 (0,50 % de peso de LiF).	86
Figura 65 – Dados dos Corpos Sinterizados D3 (0,10 % de peso de LiF).	86
Figura 66 – Dados dos Corpos Sinterizados D4 (0,0 % de peso de LiF).	86
Figura 67 – Dados dos Corpos Sinterizados - LiF - Alumina - Ítria	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do SiC	26
Tabela 2 – Composições das Misturas - SiC-1	37
Tabela 3 – Composições das Misturas - SiC-2	37
Tabela 4 – Composição da Mistura - Li-Al-Y	39
Tabela 5 – Dados Geométricos das Massas dos Corpos Verdes	50
Tabela 6 – Dados Geométricos das Alturas dos Corpos Verdes	50
Tabela 7 – Dados Geométricos das Densidades dos Corpos Verdes	50
Tabela 8 – Massas dos Corpos Sinterizados	55
Tabela 9 – Alturas dos Corpos Sinterizados	55
Tabela 10 – Diâmetros dos Corpos Sinterizados	55
Tabela 11 – Densidades dos Corpos Sinterizados	56
Tabela 12 – Perda de Massa	65
Tabela 13 – Retração dos Corpos de Prova	66
Tabela 14 – Análise ANOVA - Densidades dos Corpos Sinterizado	66
Tabela 15 – Densidade Relativa	66
Tabela 16 – Porosidade Aparente	67
Tabela 17 – Densidade Aparente	68
Tabela 18 – Dureza Vickers	68
Tabela 19 – Dureza Knoop	69
Tabela 20 – Resistência Biaxial	71
Tabela 21 – Espessura das Pastilhas	71
Tabela 22 – Propriedades do Pó Comercial SiC-1	80
Tabela 23 – Propriedades do Pó comercial SiC-2	81
Tabela 24 – Propriedades do LiF	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
BSED	Detector de Elétrons Retroespalhados
DRX	Difração de Raios X
HK	Dureza Knoop
HV	Dureza Vickers
MEV	Microscópio Eletrônica de Varredura
PVA	Álcool Polivinílico
SHS	Self-Propagating High-Temperature Synthesis - Síntese por Combustão Autosustentada à Alta Temperatura
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFRJ	Universidade do Federal do Rio de Janeiro
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	JUSTIFICATIVA	17
1.2	OBJETIVO	17
1.3	ORIGINALIDADE DA PESQUISA	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA DO CARBETO DE SILÍCIO	18
2.2	FORMAS DE OBTENÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO	21
2.2.1	REDUÇÃO CARBOTÉRMICA - ROTA CONVENCIONAL	22
2.2.2	SÍNTESE POR COMBUSTÃO AUTO-PROPAGAÇÃO À ALTA TEMPERATURA (SHS - <i>SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS</i>)	23
2.2.3	CERÂMICAS POR CONVERSÃO POLIMÉRICA	24
2.2.4	SÍNTESE POR FASE GASOSA	25
2.3	PROPRIEDADES E PROCESSAMENTO DO CARBETO DE SILÍCIO	26
2.3.1	CONFORMAÇÃO	26
2.3.2	SINTERIZAÇÃO	27
2.3.2.1	SINTERIZAÇÃO POR FASE SÓLIDA	28
2.3.2.2	SINTERIZAÇÃO EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA	29
2.3.2.3	SINTERIZAÇÃO POR FASE VISCOSA	31
2.3.3	ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO	32
2.3.4	MOLHABILIDADE	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	MATERIAIS	35
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	36
3.2.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	36
3.2.2	DRX - DIFRAÇÃO DE RAIOS X	36
3.3	PROCESSAMENTO	36
3.3.1	PREPARO DAS MISTURAS DOS PÓS	36
3.3.1.1	COMPOSIÇÕES SIC-1	36
3.3.1.2	COMPOSIÇÕES SIC-2	37
3.3.1.3	COMPOSIÇÃO LIF-AL ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	39
3.3.2	PRODUÇÃO DOS CORPOS VERDES	40
3.3.3	DENSIDADE DOS CORPOS VERDES	41
3.3.4	RETIRADA DOS LIGANTES E SINTERIZAÇÃO	41
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO	43

3.4.1	RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA	43
3.4.2	DENSIDADE E POROSIDADE	43
3.4.3	ENSAIO DE DUREZA	43
3.4.4	ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA	44
3.4.5	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO BIAXIAL	45
3.4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	MORFOLOGIA DOS PÓS	47
4.2	PRODUÇÃO DOS CORPOS VERDES	48
4.3	DADOS ESTATÍSTICOS DOS CORPOS VERDES	50
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS SINTERIZADOS	51
4.4.1	DADOS GEOMÉTRICOS DOS CORPOS SINTERIZADOS	55
4.4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	56
4.4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	62
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS	64
4.5.1	PERDA DE MASSA E RETRAÇÃO	64
4.5.2	DENSIDADES GEOMÉTRICA DOS CORPOS SINTERIZADOS	66
4.5.3	DENSIDADE E POROSIDADE APARENTE	67
4.5.4	DUREZA VICKERS E KNOOP	68
4.5.5	ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA	69
4.5.6	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO BIAXIAL	70
5	CONCLUSÕES	72
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	73
	REFERÊNCIAS	74
	A – INFORMAÇÕES CARBETO DE SILÍCIO SIC-1	80
	B – INFORMAÇÕES CARBETO DE SILÍCIO SIC-2	81
	C – INFORMAÇÕES - FLUORETO DE LÍTIO	82
	D – TABELA DE RUGOSIDADE	83
	E – DADOS ESTATÍSTICOS - CORPOS VERDES	84
	F – DADOS ESTATÍSTICOS - CORPOS SINTERIZADOS	86

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas são divididas em duas classes: tradicionais e avançadas (OLIVEIRA, 2015). As cerâmicas tradicionais englobam a maior parte das cerâmicas, pois utilizam matérias-primas de baixo custo e abundantes na natureza, como argilas, feldspatos, calcários e outros minerais cristalinos inorgânicos não metálicos (MOTTA; ZANARDO; JÚNIOR, 2001). As cerâmicas avançadas apresentam resistência à oxidação, às altas temperaturas, ao desgaste, à abrasão, ao choque térmico apresentado também boa condutividade térmica (OIKAWA et al., 2011) (SALEIRO, 2017) (LIMA; LOURO, 2006). Tais propriedades proporcionam ao carbetto de silício (SiC) uma gama de aplicação, principalmente nas áreas aeroespacial, eletrônica e nuclear (LIMA, 2018).

Considerando o processo Acheson para a produção do pó de carbetto de silício é necessário o uso dos processos de cominuição, prensagem e sinterização (PEREIRA; NETO, 2009). No processo de sinterização o pó conformado é levado ao forno a temperatura acima de 2.000 °C (BARSOUM, 2003). O calor fornecido, promove uma interação sólido/sólido ou sólido/líquido formando os grãos, reduzindo a porosidade e o aumentando a densidade (LIMA; LOURO, 2006). A partir do uso de temperaturas elevadas, a sinterização do SiC é considerada um processo de alto custo, devido à necessidade de equipamentos que suportem as condições necessárias e a alta energia despendida.

Alguns autores, na tentativa de reduzir a temperatura de sinterização do SiC como Lima e Louro (2006), Saleiro (2017) e Gonçalves (2017), ressaltaram que a utilização de aditivos como alumina (Al_2O_3), ítria (Y_2O_3) ou ambos simultaneamente vem se mostrando eficiente, pois permite reduzir a temperatura de sinterização, variando entre 1.750 a 1.900 °C (PEREIRA; NETO, 2009). O fluoreto de lítio é um dos aditivos que vem sendo aplicada na sinterização de outros cerâmicos avançados. Skaf (2014), Jesus (2016), Lopes, Gomes et al. (2018) comentam que a adição do LiF promove um mecanismo de redução da temperatura de sinterização da alumina, da ítria, do óxido de nióbio (ou nióbia) Nb_2O_5 e do óxido de magnésio (MgO). Nesses casos, ocorre a formação de uma fase líquida que diminui a temperatura de sinterização e aumenta a densificação (SANTOS et al., 2018).

Analisando as concentrações e métodos utilizados pelos autores, e tomando como finalidade a adição do LiF no SiC, credita-se à pesquisa um caráter inédito, pois nenhum registro foi encontrado na literatura. A partir da sinterização do SiC com LiF foi observada as propriedades mecânicas como tenacidade a fratura, a dureza e a flexão biaxial foram observadas.

1.1 Justificativa

Um dos principais focos de estudos na área de Cerâmicas Avançadas do Instituto Militar de Engenharia (IME) é a busca por melhoria na densificação do carbetos de silício. O aumento da densidade através da sinterização em presença de fase líquida, possibilita a sinterização em temperaturas mais baixas, resultando em menor custo de fabricação proporcionando sua produção em maior escala.

1.2 Objetivo

O presente estudo tem por objetivo analisar o comportamento do fluoreto de lítio na redução da temperatura de sinterização do carbetos de silício com a formação da fase líquida. Os objetivos específicos deste trabalho são:

- (i) Verificar a afinidade das concentrações de LiF no carbetos de silício.
- (ii) Compreender o comportamento do LiF no SiC aditivado com Al_2O_3 e Y_2O_3 .
- (iii) Discutir o comportamento do LiF com Al_2O_3 e Y_2O_3 na formação da fase líquida.
- (iv) Analisar as microestruturas e as novas fases formadas durante a sinterização.

1.3 Originalidade da Pesquisa

O estudo realizado compõe-se de uma inovação, visto que não há registro em nenhuma literatura sobre o uso do LiF como aditivo sinterização do SiC, assim como o diagrama de fase SiC-LiF. Intenciona-se obter respostas mecânicas do compósito para uma futura aplicação em blindagem balística.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta etapa serão apresentadas as estruturas cristalinas, formas de obtenção, propriedades e processamento cerâmico do carbetto de silício.

2.1 Estrutura cristalina do carbetto de Silício

O carbetto de silício é um material cerâmico predominantemente covalente de estrutura básica tetraédrica, onde cada átomo de silício tem quatro átomos de carbono vizinhos (SiC_4 ou CSi_4) como exemplificado na Figura 1. O carbetto de silício apresenta uma estequiometria de 50 % em mols de silício e 50 % de carbono (IZHEVSKYI et al., 2000). Às quatro ligações direcionais são as responsáveis pelas propriedades físicas como a resistência às altas temperaturas e a dureza (YAO; LEE; LI, 2003).

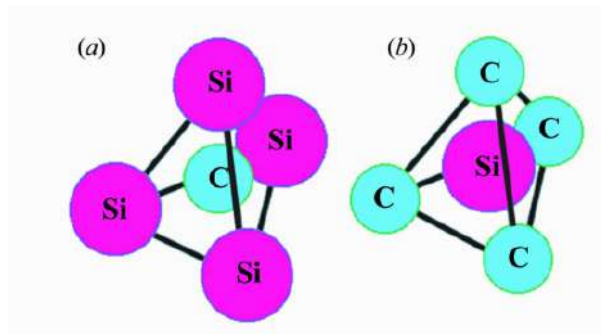


Figura 1 – Unidade estrutural do SiC: (a) Tetraedro CSi_4 ; (b) Tetraedro SiC_4 .

Fonte: Adaptado Ortiz et al. (2013).

O SiC pode ser encontrado nas formas cúbica e hexagonal. Nesse contexto, pode ser considerado um material polimórfico. Sua forma cúbica é caracterizada pelo carbetto de silício beta (β -SiC) ou 3C-SiC, visto que o número 3 representa as variações de duplas camadas de Si-C. Estas camadas duplas podem se posicionar paralelamente e antiparalelamente. Conforme a Figura 2 (a), um átomo de C ocupa uma posição acima do centro do triângulo formado pelos 3 átomos de Si do plano basal do tetraedro, formando a primeira dupla camada. O quarto átomo de Si, pertencente à segunda dupla camada, apresenta a mesma projeção do átomo de C da camada anterior. Para Figura 2 (b) a posição dos átomos de Si cuja projeção se encontra sobre os átomos de Si da primeira dupla camada. Nestes casos as duplas camadas são, respectivamente, paralelas e antiparalelas.

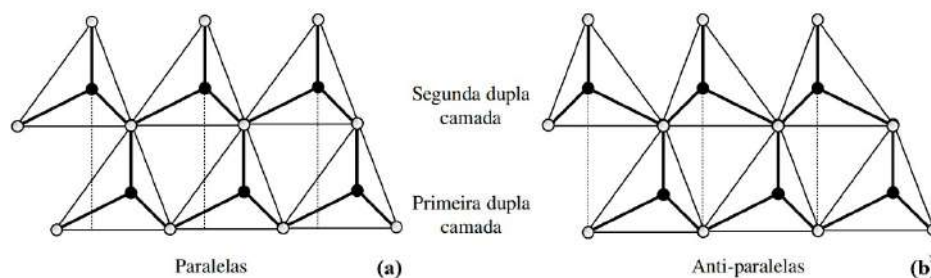


Figura 2 – Duas Duplas Camadas: (a) Paralelas, (b) Anti-paralelas.

Fonte: Adaptado Lima et al. (1997).

O carbeto de silício β , 3C-SiC, é produzido na forma de pó em temperatura relativamente baixa, 1.500 – 1.600 °C, apresentando uma sequência de empilhamento sucessivo de bicamadas paralelas (Figura 2). Cada camada possui um posicionamento paralelo quando traçado uma linha vertical a partir de um átomo de silício até a próxima camada. Neste ponto não existe um átomo de carbono na mesma camada anterior (SALEIRO et al., 2018).

O carbeto de silício hexagonal e romboédrico são conhecidos como α -SiC. Geralmente sua obtenção como pó é constituída em temperaturas acima de 2.500 °C. A sua estrutura cúbica deriva-se a partir da rotação das duplas camadas paralelas e antiparalelas. Esses politipos do tipo α , com exceção do politipo romboédrico, apresentam uma estrutura mista, que combina a estrutura cúbica da blenda de zinco e a hexagonal da wurtzita mostradas na Figura 3. Na blenda de zinco os ânions estão empacotados em uma rede CFC e os cátions ocupam 4 interstícios tetraédricos dos 8 disponíveis. A wurtzita é constituída por átomos em coordenadas tetraédricas dispostas alternadamente.

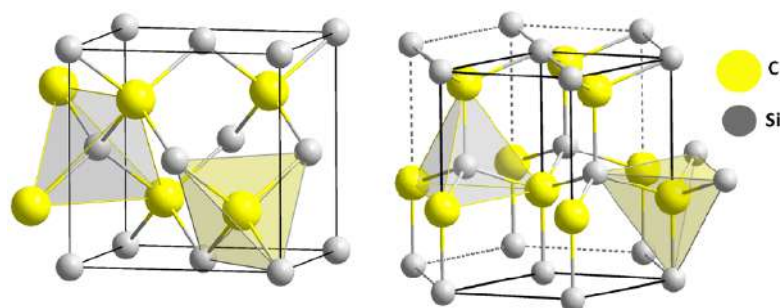


Figura 3 – Estrutura Blenda de Zinco e Wurtzita.

Fonte: Adaptado Ramesh et al. (2012).

Para a estrutura da wurtzita apresenta relação de raios de 0,40 com o número de coordenação 4. Para cada retículo hexagonal, o parâmetro de rede segue como $a = b = 0,3249$ nm e $c = 0,5206$ nm ao longo do eixo c , com superfícies polares com cargas iguais e

opostas (LIMA; LOURO, 2006). Os cristais de SiC podem ser descritos pelo sistema de eixos hexagonal, que consiste em um eixo c perpendicular aos eixos a_1 , a_2 , a_3 , que formam entre si um ângulo de 120° . Ramesh et al. (2012) determina que existe uma variação no arranjo ao longo de todo eixo c . A partir da sequência de empilhamento de Si-C, obtém-se a formação de camadas posicionadas paralelamente, ou antiparalelamente em relação ao anterior (WACHTMAN, 1989).

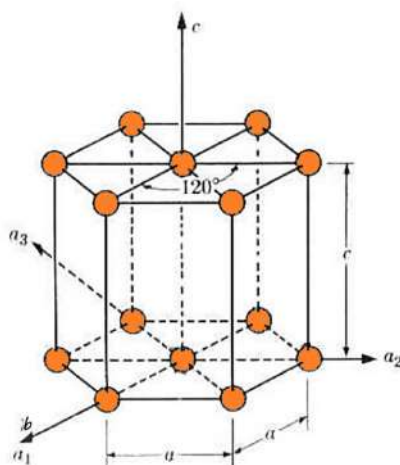


Figura 4 – Notação Cristalográfica Hexagonal, Usada Para Cristais SiC Independentes da Simetria da Rede Real. É baseado em Quatro Índices Miller-Bravais a_1 , a_2 , a_3 e c

Fonte: Adaptado Cooper et al. (2016).

A vista de topo do plano na Figura 5 (a) dos átomos de Si-C têm a forma geométrica de um hexágono, assim como a mesma vista dos átomos do plano seguinte.

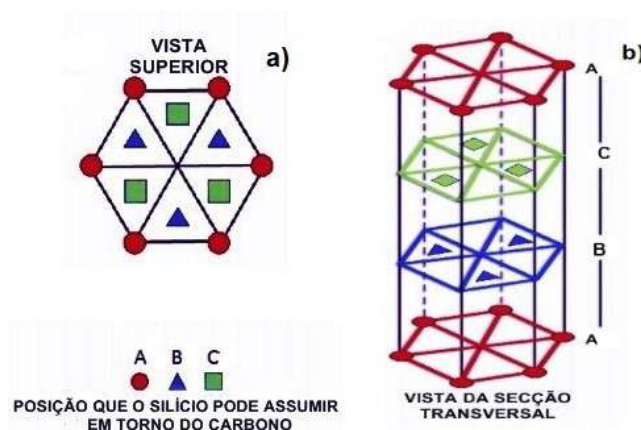


Figura 5 – (a) Ilustração das Três Posições Diferentes que o Quadro Hexagonal de Bicamadas de SiC Pode Assumir na Rede. (b) ABCABC é a Sequência de Empilhamento de 3C-SiC Cúbico (Estrutura de Blenda de Zinco).

Fonte: Adaptado Cooper et al. (2016).

Em relação ao empilhamento de uma estrutura hexagonal de SiC existem três locais possíveis de disposição do silício em torno do carbono como exemplificado na Figura 5 (b), A, B e C formando um plano onde duas camadas não podem ocupar sucessivamente o mesmo sítio (IZHEVSKYI et al., 2000).

2.2 Formas de Obtenção do Carbeto de Silício

O SiC em sua forma natural é conhecida como moissanita, mineral transparente extremamente raro, descoberto em 1905 por Henri Moissan em um meteoro no Arizona, EUA (NASSAU, 2000). Na sua obtenção industrial, a rota mais comum é pela sintetização carbotérmica, conhecida como processo Acheson. Dentre outras rotas utilizadas para produção do SiC em pó, estão a *Self-Propagating High-Temperature Synthesis* - (SHS) e a por síntese por fase gasosa (LOPES; GOMES et al., 2018). Outros processos produzem SiC na forma de fibras ou de filmes, variando a pureza, e seu aspecto, e sua distribuição granulométrica. O SiC sintético apresenta um aspecto físico-químico em duas colorações, a preta e o verde como destacado na Figura 6.

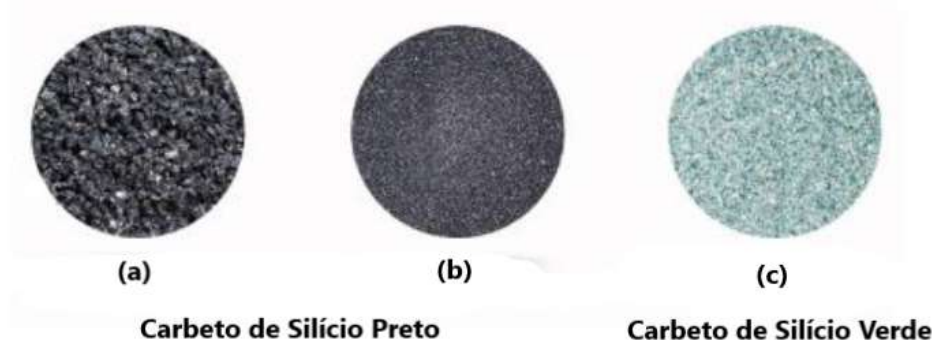


Figura 6 – Carbeto de Silício: (a) e (b) Carbeto Silício Preto, (c) Carbeto de Silício Verde.

Fonte: Adaptado Silva, Rodrigues e Moreira (2019).

O SiC preto tem baixo custo em relação ao verde, devido à presença de impurezas como nitrogênio (N), alumínio (Al) ou óxido de alumínio (Al_2O_3). O SiC verde, por outro lado, contém baixíssima presença de impurezas elevando assim o seu valor de mercado (SANTANA, 2011). Para o SiC verde, é possível encontrar até 99,0 % de pureza como destacado por Morais (2006). Lima e Tenório (2018) citam que o carbeto de silício verde é levemente mais abrasivo que o preto, por isso, rebolos produzidos com carbeto verde, possuem geralmente maior dureza e tenacidade.

2.2.1 Redução Carbotérmica - Rota Convencional

O Brasil é o país líder mundial no segmento de pó de SiC (FIVEN, 2020). No centro da produção industrial brasileira, a empresa Fiven se mantém no topo no segmento de produção em larga escala utilizando a metodologia por redução carbotérmica. A síntese por rota convencional dá-se pelo aquecimento de uma mistura estequiométrica de coque de petróleo e areia silicosa de baixa, média e altíssima pureza (SILVA; RODRIGUES; MOREIRA, 2019). Lima e Tenório (2018) destacam que a rota de redução carbotérmica é a mais utilizada por aplicar fontes de reagentes de diversas purezas. O processo se inicia com o aquecimento dos materiais de partida por meio da passagem da corrente elétrica permitindo a redução carbotérmica da sílica. Esse processo pode atingir temperaturas de até 2.700 °C (LIMA; TENÓRIO, 2018).

Gupta et al. (2001) e Nassau (2000) afirmam que a mistura dos reagentes (SiO_2 + Coque) é aquecida através de uma resistência de grafite ou de alma de grafite que recebe uma corrente elétrica provida por eletrodos posicionados nas extremidades do forno conforme exemplificado na Figura 7.



Figura 7 – Esquema Simplificado Processo Acheson.

Fonte: Adaptado Lima e Tenório (2018).

Wachtman (1989) cita que a principal reação que ocorre no forno de redução é a reação da sílica com coque formando monóxido de carbono e SiC como evidenciado na Equação 2.1.



Além do coque e da sílica, outros materiais são comumente usados como o gás Cl. Utilizado para remoção de impurezas (WACHTMAN, 1989). Elementos como boro (B), titânio (Ti) e zircônio (Zr) são adicionados para reduzir a oxidação causada pela temperatura entre 700 °C e 800 °C dando origem a um produto de alta qualidade (LIMA; LOURO, 2006).

2.2.2 Síntese por Combustão Auto-Propagação à Alta Temperatura (SHS - *Self-Propagating High-Temperature Synthesis*)

A produção de SiC por SHS apresenta-se como uma alternativa economicamente promissora, por permitir alcançar a transformação completa de elevada pureza e partículas finas, utilizando dispositivos relativamente simples com tempo de produção muito reduzido (LIMA et al., 1997). Patil e Kingsley (1988) relatam que o processo se inicia com a ignição e com o pulso térmico como demonstrado na Figura 8 (a). Na Figura 8 (b) o pó compactado começa a reagir e a partir dessa reação a combustão percorre toda a amostra como na Figura 8 (c), obtendo-se o produto final representado na Figura 8 (d) com o filamento desligado. Dentro desse contexto, Patil e Kingsley (1988) frisam a importância de 100 % de combustão para que todos os gases gerados sejam liberados.

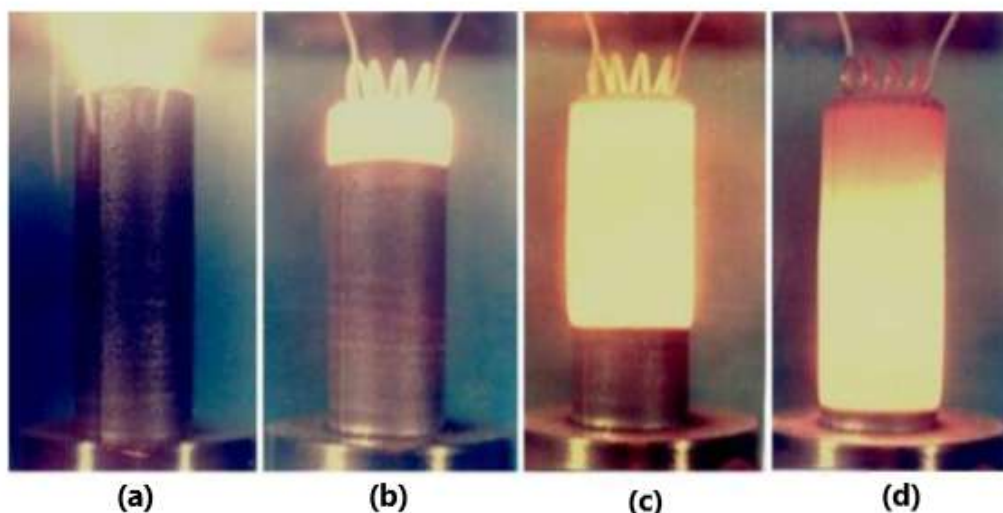


Figura 8 – Modelo do Processo SHS para o SiC: (a) Acionamento do Filamento; (b) Início da Reação; (c) Propagação da Onda de Reação; (d) Fim da Reação e Filamento Desligado.

Fonte: Adaptado SANTOS (2011).

Para Lima et al. (1997), nesse processo ocorrem 3 estágios para formação do SiC: (1) dissolução do carbono sólido (C) no silício (Si) líquido; (2) difusão do C pelo Si líquido e (3) precipitação do SiC no Si líquido. Para o primeiro estágio é necessário energia, sendo, portanto, uma reação endotérmica. O segundo estágio envolve difusão e transporte de C, necessitando de energia de ativação de 9,2 kcal/mol. O terceiro estágio diz respeito à precipitação do SiC na solução supersaturada do Si, sendo uma reação exotérmica, cuja entalpia de formação é de $59,0 \pm 3$ kcal/mol. Sendo os autores Patil, Aruna e Ekambaram (2003) e Upasani e Yadav (2017) no processo de propagação, a mistura sofre uma ignição local e em sequência uma onda de combustão se propaga em toda sua extensão simultaneamente.

2.2.3 Cerâmicas por Conversão Polimérica

Colombo et al. (2010) em seu estudo demonstra a confecção de cerâmicos a partir da pirólise de polímeros cerâmicos adequados como polissilanos, policarbossilanos, polissilazanos e poliborossilazanos ao nível molecular. Na Figura 9, Colombo et al. (2010) destaca que em primeiro lugar, o grupo (X) da estrutura do polímero se liga a um determinador grupo de elementos e, em segundo lugar, os substituintes R^1 e R^2 . Nesse processo, a pirólise (quebra dos compostos) na produção dos cerâmicos proporciona inúmeras vantagens em relação à produção convencional de cerâmicas, como a possibilidade de utilizar materiais de elevada pureza e baixas temperaturas de processamento (entre 500 e 1.600 °C), obtendo o controle final da composição química (COLOMBO et al., 2010). Para Colombo et al. (2010) o grupo (X) trata-se de macromoléculas que se originam através da ligação de várias unidades de moléculas pequenas, denominadas monômeros. Embora, R^1 e R^2 sejam ligados ao Si, X obrigatoriamente se liga ao carbono, boro, nitrogênio ou oxigênio formando um pré-cerâmico e através da pirólise polimérica (COLOMBO et al., 2010).

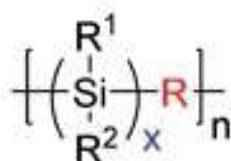


Figura 9 – Representação Geral Super Simplificada da Estrutura Molecular de Compostos de Organossilício Pré-Cerâmicos .

Fonte: Adaptado Colombo et al. (2010).

A produção de materiais cerâmicos a partir de polímeros precursores envolve os seguintes passos: (a) síntese do polímero a partir de monômeros ou oligômeros geralmente entre 150 e 250 °C, capaz de gerar polímeros altamente reticulados; (b) pirólise sob atmosfera inerte ou reativa entre 500 e 1.600 °C, envolvendo a transição orgânica/inorgânica entre 400 e 800 °C; (c) e a etapa de cristalização entre 1300 e 1600 °C (COLOMBO et al., 2010). A Figura 10 demonstra as principais transições moleculares e microestruturais, envolvidas durante a produção de vidros de oxycarbeto de silício, utilizando precursores poliméricos de polissiloxanos.

Segundo Beltrão (2011) A rota mais promissora de preparação de oxycarbeto de silício envolve a pirólise, em atmosfera inerte, de géis ou polímeros de siliconas. Essa técnica por rota polimérica é altamente aplicável industrialmente pelo fato de ser possível sintetizar diversos materiais de diferentes formas como filmes e fibras. Essa característica torna a síntese por rota polimérica uma operação favorável, pois a produção se dá em baixas

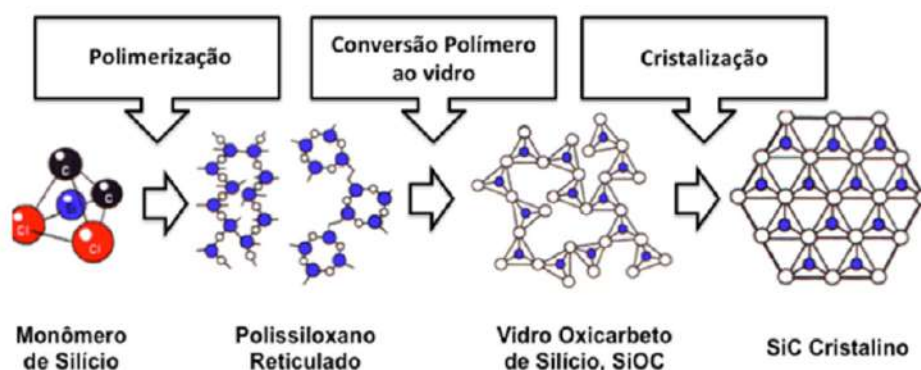


Figura 10 – Esquema das Transições Moleculares e Microestruturais que Ocorrem Durante a Preparação de Vidros de Oxicarbeto de Silício, a Partir de Precursores Poliméricos de Polissiloxanos.

Fonte: Adaptado Schiavon et al. (2015).

temperaturas sem a necessidade de grandes equipamentos em comparação ao processo convencional Acheson por redução carbotérmica.

2.2.4 Síntese por Fase Gasosa

O método por fase gasosa consiste em obter o SiC por precursores gasosos como metano (CH_4) e tetraclorosilano ($SiCl_4$) ou metiltriclorosilano (CH_3Cl_3Si), por uma fonte de energia. Os gases atingem o estado de supersaturação, dando origem a partículas nanométricas de SiC (RAO et al., 1998). De acordo com Lima e Louro (2006), no processo utiliza-se geralmente o laser como fonte de energia na obtenção de SiC de fases α e β .

O método por fase gasosa produz o SiC α e β com algum aditivo de sinterização (WACHTMAN, 1989). A formação das partículas ocorre geralmente pelo estágio de nucleação homogênea. Essa etapa é considerada termodinamicamente estável dentro de uma fase metaestável, sendo o precursor do processo de cristalização (DAVARI; MUKHERJEE, 2017). As Equações 2.2, 2.3 e 2.4 demonstram os compostos $SiCl_4$, CH_4 e SiH_4 os estágios de formação do SiC por fase gasosa (MATOVIĆ; YANO, 2013).



Todavia, Wachtman (1989) ressalta os maiores desafios encontrados nesse modelo de síntese são: o “design” do reator, a introdução de precursores, a remoção dos produtos e o tempo de síntese, que chega a milissegundos. Devido a esses obstáculos Lima e Louro (2006)

consideram que o processo por Síntese Gasosa é de extrema dificuldade de reprodução devido à necessidade estudos e desenvolvimento de controles mais eficazes.

2.3 Propriedades e Processamento do Carbeto de Silício

O carbeto de silício é considerado um dos cerâmicos estruturais com maior aplicabilidade na indústria devido a sua excelente dureza em torno de 20 - 30 GPa, a resistência às altas temperaturas (temperatura de fusão 2.830 °C) e à abrasão (LIMA, 2018). Também é considerada uma cerâmica avançada por apresentar propriedades como demonstrado na Tabela 1 (OIKAWA et al., 2011) (LIMA; LOURO, 2006).

Tabela 1 – Propriedades do SiC

Propriedades	Valores
Dureza Vickers (GPa)	20 – 30
Dureza Knoop (GPa)	28 - 30
Densidade (g/cm^3)	3,21
Módulo de Elasticidade (GPa)	455
Temperatura de Fusão (°C)	2.830
Tenacidade à Fratura ($MPam^{1/2}$)	2,50 - 4,00

Fonte: Adaptado Saint Gobain (2022), Saleiro (2017), Lima e Louro (2006).

Como visto, a alta resistência à alta temperatura e o alto módulo de elasticidade faz com que a cerâmica seja utilizada em siderúrgicas como material refratário, no segmento de proteção balística entre outras aplicações (SIMBA et al., 2010).

Os processos de manufatura de materiais cerâmicos seguem basicamente a mesma linha produtiva: para produção das cerâmicas avançadas de maneira geral, o pó no beneficiamento é desagregado ou moído e classificado conforme a granulometria. Em seguida a ocorre a conformação e a sinterização. Às duas etapas principais do processo serão discutidas a seguir além dos aditivos de sinterização e a molhabilidade.

2.3.1 Conformação

As cerâmicas de carbeto de silício apresentam um alto módulo de Young e uma alta dureza tornando inviável a confecção por usinagem (ABCERAM, 2019). A partir dessa condição, as indústrias apresentaram vasto interesse na conformação do pó. A prensagem é um processo de conformação mecânica que une a tolerância dimensional a diferentes formatos com uma boa produtividade. Logo, essa é uma das técnicas mais empregadas na produção de materiais cerâmicos (REED, 1995). Dentre os outros processos de prensagem, o mais comum é a prensagem uniaxial a frio, como representado na Figura 11.

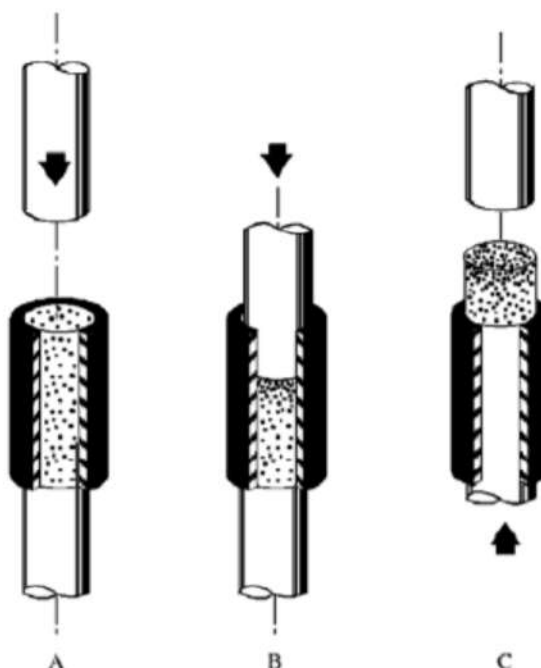


Figura 11 – Prensagem Uniaxial a Frio: (a) Carregamento da Matriz; (b) Prensagem; (c) Ejeção.

Fonte: Adaptado Bristot et al. (2014).

A matriz cilíndrica, conforme mostrada na Figura 11 (a), é carregada até a sua borda com o pó a ser conformado. Na Figura 11 (b), observa-se que o pó é comprimido através de um punção que recebe uma carga no sentido vertical. Essa pressão comprime o material reduzindo os poros e aumentando a densidade. Na última etapa, a amostra é sacada da matriz cilíndrica por uma pressão exercida pelo punção no sentido de baixo para cima. Esse fato pode ser observado na Figura 11 (c). Tal técnica une a redução do volume dos poros existentes entre uma partícula e outra onde a carga é aplicada sobre um punção e uma matriz rígida (SALEIRO, 2017). Dessa forma, as partículas de cerâmicas ou com algum aditivo se reorganizam e os vazios são reduzidos, pois a redução dos vazios é extremamente importante, visto que os mesmos, após a sinterização quando não fechados dão origem aos poros.

2.3.2 Sinterização

O processo de sinterização é um dos mais importantes dentre os processamentos cerâmicos (KANG, 2004). A operação de sinterização pode ser descrita como uma etapa de consolidação, podendo ou não utilizar pressão, e sempre alinhada a uma fonte de energia térmica. A sinterização é obtida por difusão acompanhada por crescimento de grão, diminuição de porosidade e aumento de densidade (SANTOS, 2011). Para o carbetto de silício existem três rotas de sinterização, podendo ocorrer por fase sólida, fase líquida e

fase viscosa. Para cada uma delas é importante ressaltar que a microestrutura formada e todas as características do material são dependentes do processo empregado (SALEIRO, 2017).

2.3.2.1 Sinterização por Fase Sólida

Na sinterização no estado sólido ou fase sólida, todo o transporte do material se faz por difusão, que ocorre pelo movimento dos átomos ou por vacâncias nos contornos de grãos, ou mesmo ao longo da superfície (SANTOS, 2011), em três estágios. O primeiro mostrado na Figura 12 (a), inicia-se com o rearranjo das partículas. Nesse ponto a estrutura pode apresentar de 70 a 92 % de porosidade. Na Figura 12 (b), o número de poros decaem formando uma única partícula. Na Figura 12 (c), ocorre a formação da ponte conhecida como pescoço, concentrando os poros aumentando a densificação.

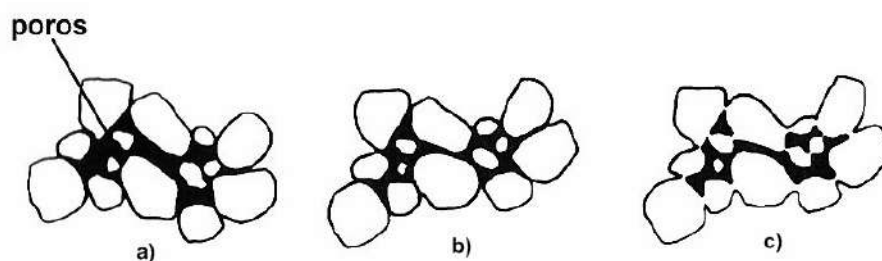


Figura 12 – Sinterização em Fase Sólida - Estágio Inicial: (a) Rearranjo das Partículas, (b) Redução dos Poros, (c) Formação dos Pescoços

Fonte: Adaptado Richerson e Lee (2018).

No segundo estágio ocorre o processo de densificação. A Figura 13 (a), apresenta uma grande densificação do compacto com o movimento das partículas. A Figura 13 (b), mostra o movimento e a retração das partículas perdendo assim a sua forma circular e originando uma única massa. A Figura 13 (c) indica a etapa onde toda massa está aglomerada e com muitos pescoços.

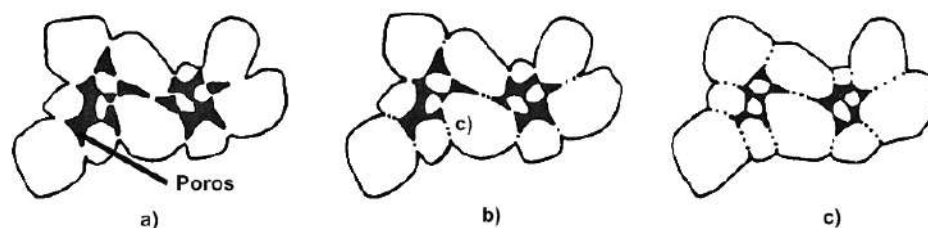


Figura 13 – Sinterização em Fase Sólida - Estágio Intermediário: (a) Início do Fechamento dos Poros, (b) Retração das Partículas, (c) Fechamento das Arestas e Formação dos Pescoços.

Fonte: Adaptado Richerson e Lee (2018).

No último estágio, acontece o isolamento dos poros que se retraem lentamente através da difusão de lacunas para os contornos de grão, como mostra a Figura 14 (a). Nessa fase, a porcentagem de poros chega em torno de 8 % (ABREU; SKURY, 2015). Na Figura 14 (b), percebe-se os poros isolados nos contornos de grão quando o fim da sinterização se aproxima. Na Figura 14 (c), houve o crescimento total do grão eliminando totalmente os poros existentes (RICHERSON; LEE, 2018).

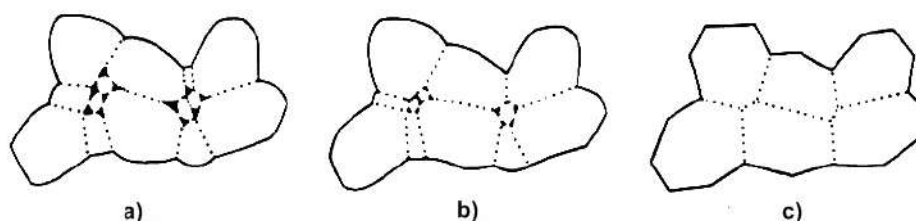


Figura 14 – Sinterização em fase sólida - Estágio Final: (a) Início da Aglomeração dos Poros, (b) Maior Densificação do Cerâmico, (c) Crescimento Total dos Grãos e Fechamento dos Poros.

Fonte: Adaptado Richerson e Lee (2018).

2.3.2.2 Sinterização em presença de Fase Líquida

O processo conhecido como sinterização em presença de fase líquida (LPS – “*Liquid Phase Sintering*”), difere da sinterização sólido/sólido. No primeiro caso, ocorre uma fusão entre os componentes do sistema ou mesmo o resultado de uma reação eutética (TRINDADE et al., 2017). A fase líquida surge quando há a formação de um líquido na estrutura decorrente da fusão de um dos componentes do sistema que assim promove maiores taxas de difusão (BARSOUM, 2003; GERMAN, 1996). O processo LPS é vital para indústria, pois oferece vantagens sobre a sinterização em estado sólido como maior taxa de sinterização e densificação uniforme (LIMA; LOURO, 2006).

A presença do líquido favorece a sinterização em comparação a estado sólido. Silva, Rodrigues e Moreira (2019) afirmam que em comparação ao estado sólido a fase líquida é mais rápida com uma taxa de fechamento dos poros muito mais elevada. A sinterização em estado sólido do SiC ocorre em temperaturas em torno de 2.100 °C, enquanto a sinterização em presença de fase líquida é realizada em temperaturas mais baixas, na faixa de 1.780 °C (LIMA, 2018).

O primeiro estágio é dado pelo rearranjo do pó se dá por uma forte ligação entre a superfície do particulado representado na Figura 15 (a). Para Molisani, Yoshimura e Goldenstein (2014), devido à interação das superfícies e a penetração do líquido a densidade do compacto tem um acréscimo de 60 %, resultado principalmente do melhor empacotamento das partículas. Conforme indica a Figura 15 (b), o fenômeno ocorre em virtude do decaimento da quantidade de poros, por ação da maior aproximação dos centros das partículas, ou seja, uma retração da matéria (SANTOS et al., 2018).

O crescimento de um pescoço como exemplificado na Figura 15 (c) ocorre entre as partículas sólidas e, seguidamente, pela formação de um contorno de grão na interface entre as partículas e o líquido (COBLE, 1961a). A sinterização em fase líquida promove a remoção dos poros entre as partículas, seguida pela retração dos componentes, reduzindo o crescimento do grão, além de formar ligações entre as partículas no aglomerado (SANTOS et al., 2018).

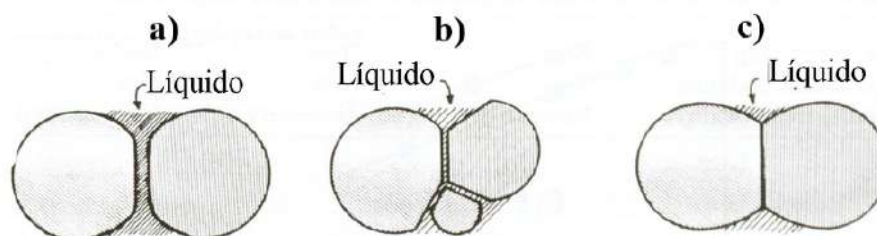


Figura 15 – Etapas do Estágio da sinterização Por Fase Líquida: (a) Rearranjo do Líquido Entre as Partículas, (b) Redução dos Vazios Entre As Partículas, (c) Formação dos Contornos e Remoção dos Poros.

Fonte: Adaptado Luiz et al. (2006).

Para que o sólido consiga sinterizar abaixo de sua temperatura de fusão, German (1996), ressalta a necessidade de acrescentar um aditivo que tenha baixo ponto de fusão, promovendo a sinterização por fase líquida, a partir da molhabilidade do sólido pelo líquido, reduzindo o atrito entre as partículas e auxiliando o rearranjo das frações sólidas (BARSOUM, 2003). Nesse contexto, em baixas temperaturas os aditivos melhoram a densificação, pois reduzem o atrito e gera forças capilares que gerencia a dissolução de arestas e aglomerados, e uma reorganização rápida das partículas (BARSOUM, 2003),

pois a fluência plástica é o principal mecanismo para o "fechamento" da porosidade aberta. O terceiro ocorre a eliminação da porosidade fechada por difusão volumétrica no final do processo (CARVALHO et al., 2000).

2.3.2.3 Sinterização por Fase Viscosa

A sinterização por fase viscosa ou fluxo viscoso pode ser observada durante a queima de vidrados e vidros (GIBERTONI et al., 2005). A Figura 16 mostra o processo de sinterização por fase viscosa. Pode-se observar na Figura 16 (a) a formação de pequenos pontos de líquido em torno da partícula sólida. Na Figura 16 (b) o grande volume de fase líquida que circunda e une as partículas a partir das junções dos contornos de grão. Na Figura 16 (c) ocorre o preenchimento dos capilares e por fim na Figura 16 (d), obtém-se o rearranjo das partículas cristalizadas nos contornos de grão (fase líquida transiente) (LEE; RAINFORTH, 1994).

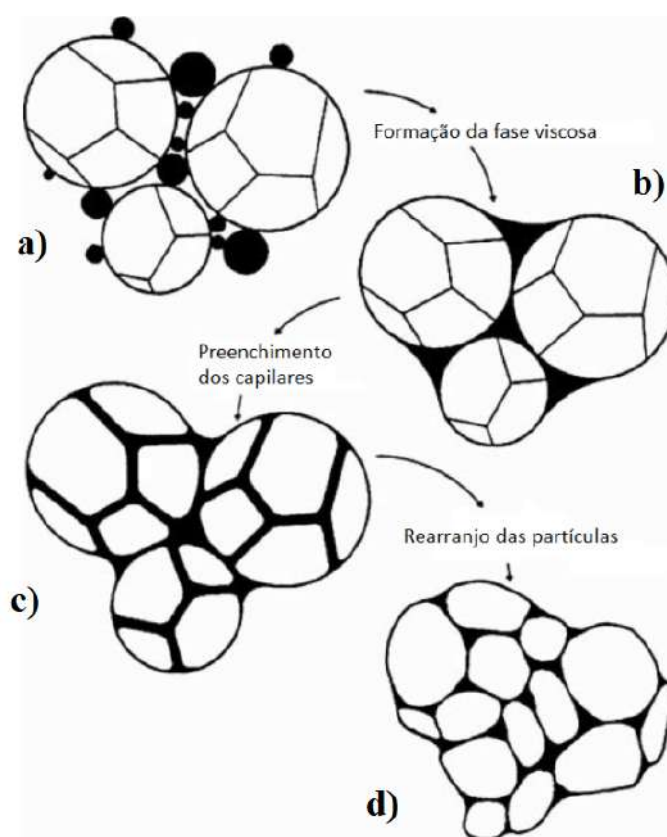


Figura 16 – Sinterização por Fase Viscosa: (a) Formação de Pequenos Pontos do Líquido, (b) União dos Pontos, (c) Preenchimento dos Capilares Pelo Líquido, (d) Rearranjo das Partículas Cristalizadas.

Fonte: Adaptado Rahaman (2007).

O principal mecanismo de densificação de partículas por fluxo viscoso acontece em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. O modelo mais aplicado na sinterização por fase viscosa é a diferença de energia devido à redução da área superficial

do sistema, para diferentes geometrias presentes (REIS et al., 2012). Na cristalização total da superfície, Reis et al. (2012), afirmam que ao final o fluxo viscoso cessa, interrompendo assim, a densificação independentemente do interior das partículas ainda permanecer no estado vítreo.

2.3.3 Aditivos de Sinterização

O SiC, por se tratar de um sólido predominantemente covalente, oferece dificuldade para ser sinterizado no seu estado sólido, devido o seu baixo coeficiente de autodifusão (MARINS, 2008) (BARSOUM, 2003). A utilização de aditivos de sinterização procura facilitar as reações químicas dos pós e construir uma fase líquida (MARINS, 2008). Quando há o aumento da temperatura, o líquido formado percorre os contornos de grãos aglutinando as partículas sólidas (HWANG et al., 2008).

Dentre a gama de aditivos, destacam-se diversos tais como: MgO, Lu₂O₃, Y₂O₃, Al₂O₃, YAG, Al₂O₃ - Y₂O₃ - MgO, Al₂O₃ - YAG, Al₂O₃ - Y₂O₃ - CaO. Izhevskiy et al. (2000) afirma que os aditivos mais aplicados na sinterização do SiC estão o Al₂O₃ e/ou Y₂O₃. A opção pelo uso de Al₂O₃ - Y₂O₃ se dá pelo seu baixo ponto eutético (1.826 °C), que diminui a temperatura de sinterização do carbetto de silício devido à formação da fase líquida (LIMA; LOURO, 2006; SALEIRO, 2017).

O fluoreto de lítio é um aditivo utilizado na sinterização de cerâmicas óxidas. O LiF é um sal sólido, inorgânico, iônico, de cor branca e cristalina. Sob condições normais tem a característica de absorver água e não apresenta polimorfismo. O LiF possui a estrutura cristalina do cloreto de sódio (SANTOS et al., 2018) como revelado na Figura 17 constituídas por duas redes CFC deslocada em uma posição atômica onde o flúor no CFC e o lítio no interstício.

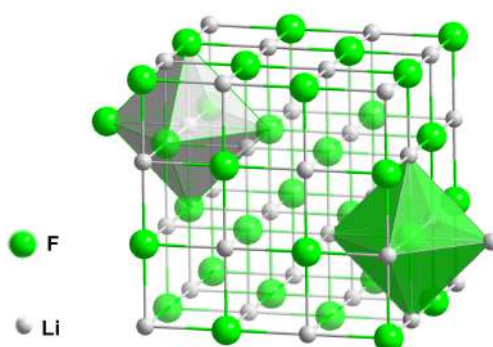


Figura 17 – Estrutura LiF.

Fonte: Adaptado Aigueperse et al. (2000).

Autores como Skaf (2014), Zuo et al. (2018), Lopes, Gomes et al. (2018) e Santos et al. (2018) em seus experimentos, aplicaram o fluoreto de lítio como aditivo de sinterização.

Skaf (2014) sinterizou o aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) e dentre os resultados, a melhor densificação obtida esteve na adição de 1,5 % de LiF. Essa porcentagem proporcionou uma densificação de 97,7 % em relação do aluminato puro.

Zuo et al. (2018) aplicou 1,0 % LiF na mistura de Li_2CO_3 , MgO, SnO_2 . Seus resultados indicaram a formação do $Li_2Mg_3SnO_6$ através do mecanismo de sinterização em fase líquida. Foi observado em seu estudo que a densidade das amostras e a quantidade de poros formados estão diretamente ligados à quantidade de LiF adicionada.

Santos et al. (2018) para sinterização do $Al_2O_3 - 4\% Nb_2O_5$ utilizaram as concentrações de 1, 2 e 3 % em peso do LiF, o que permitiu a redução da temperatura de sinterização. Entretanto, somente a porcentagem de 1 % em peso de LiF obteve a densificação da ordem de 90 % em relação à densidade teórica. Com as porcentagens de 2 e 3 % em peso, os autores comentam que o limite de solubilidade do Al_2O_3 foi ultrapassado desfavorecendo a densificação do cerâmico.

Lopes, Gomes et al. (2018) replicaram o estudo de Santos et al. (2018) aplicando menores frações de LiF, com percentuais de 0,25, 0,5, 0,75, 1,25 e 1,5 % em peso. O trabalho permitiu concluir que o comportamento do LiF em 0,5 % em peso no sistema $Al_2O_3 - 4\% Nb_2O_5$, foi o que atingiu os maiores valores de densificação com as menores temperaturas de sinterização.

2.3.4 Molhabilidade

Para Shaw (1992) a molhabilidade é a habilidade do líquido de se deslocar sobre uma superfície sólida. Se a mesma for composta principalmente por grupos polares, consequentemente apresentará afinidade pelo fluido com elevadas forças adesivas. Logo, se a superfície for formada por grupos apolares, esta apresentará forças de adesão mais fracas.

O molhamento de um sólido por um líquido é a consequência direta das interações moleculares entre as fases de contato (MATOS, 2012). Devido ao contato do líquido com o sólido, se as forças de adesão sólido-líquido forem mais fortes do que as forças coesivas no líquido, o molhamento acontece espontaneamente (MATOS, 2012 apud LAZGHAB et al., 2005).

Para cada categoria de interação sólido-líquido existirá um ângulo específico. O ângulo (θ), como demonstrado na Figura 18, é definido como o ângulo entre as “interfaces” de sólido-sólido e a tangente da “interface” líquido-gás na linha de interseção das três fases.

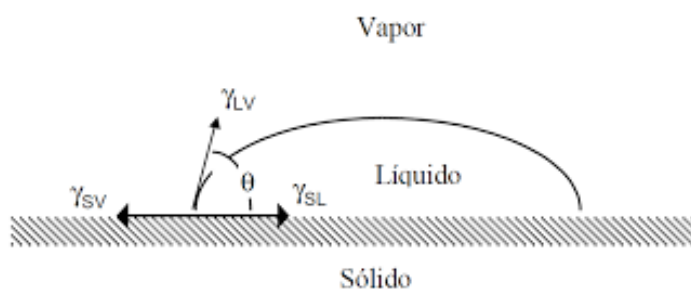


Figura 18 – Ângulo de Contato de um Líquido em uma Superfície Sólida.

Fonte: Adaptado Dayane e William (2017).

Onde:

γ_{LV} → representa a energia de interface entre o líquido e o vapor;

γ_{SL} → energia entre o sólido e o líquido;

γ_{SV} → energia sobre o sólido e o vapor.

Para verificar a inter-relação de estado é necessário entender o estado de equilíbrio pela Equação 2.5 de *Young-Laplace*.

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_l} \tag{2.5}$$

A Figura 19 demonstra cada possibilidade para os ângulos de contato com o sólido a partir da Equação 2.5.

Ângulo de Contato	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$
Forma da gota				

Figura 19 – Comparação dos Possíveis Comportamentos dos Fluidos Sobre uma Superfície.

Fonte: Adaptado Ferreira (2013).

Para Dayane e William (2017), se o cosseno for positivo ($\theta < 90^\circ$), obtêm-se $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$, logo, pelo espalhamento da gota trata-se de uma superfície que será molhada. Para cosseno negativo ($\theta > 90^\circ$), obtêm-se $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$, neste caso o líquido não molha muito, tendo pouca afinidade líquido-superfície. Para possibilidades de $\theta < 10^\circ$, o líquido é praticamente todo disperso pela superfície, molhando por completo. Logo, no ponto que $\theta > 150^\circ$, pode-se afirmar que não haverá o molhamento devido à não interação líquido-sólido (FERREIRA, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, foram utilizadas dois insumos básicos, o carbetto de silício e o fluoreto de lítio para as composições estudadas. Foram utilizados duas categorias de pós de SiC, que serão designados por SiC 1 e SiC 2. Os procedimentos e as caracterizações escolhidas para a realização deste estudo foram: a difração de raios X (DRX) com análise de Rietveld para caracterização dos pós e dos corpos sinterizados e análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a verificação da estrutura morfológica das amostras.

Após a caracterização dos pós de SiC e LiF, ambos foram homogeneizados e conformados em formato cilíndrico para a sinterização. Em sequência, foi feito o ensaio de Arquimedes, a preparação ceramográfica, os ensaios de dureza por microindentação Vickers e Knoop e os testes de tenacidade à fratura e ensaio de flexão.

3.1 Materiais

Para o desenvolvimento do estudo, foi utilizado o pó de carbetto de silício SiC-1 produzido pela empresa FIVEN, que possui distribuição de tamanho de partícula de 0,6 μm , área superficial de 15,2 m^2/g , densidade de 3,21 g/cm^3 e 98,94 % de pureza. As informações técnicas referente ao pó estão indicadas no Anexo A.

Também foi utilizado o pó comercial SiC-2, produzido pela mesma empresa. Este apresenta 88,32 % de SiC, 6,0 % de ligante e 1,0 % de umidade. Sendo aditivado com 5,50 % em peso de Al_2O_3 e 3,50 % em peso de Y_2O_3 . O pó contém 98,40 % de pureza com tamanho do grânulo de 100 μm produzido pelo processo Spray Dryer. O pó expõe área superficial de 13,10 m^2/g e densidade de 3,21 g/cm^3 . Outros dados fornecidos pelo fabricante podem ser visualizados no Anexo B.

O ligante empregado na pesquisa foi Álcool Polivinílico (Polyvinyl Alcohol - PVA). A sua confecção foi realizada por tentativa e erro pelo autor. A sua produção foi necessária 8 gramas do pós de PVA e 200 ml de água destilada a 5 °C. Os dois componentes foram adicionados em um béquer com o bastão magnético e agitados em misturador eletromagnético programado a 400 RPM. A adição do pó foi gradual para que houvesse a solubilização completa. Em seguida, ativou-se o aquecedor do agitador para a temperatura em 60 °C, mantendo a agitação por 4 horas.

Como aditivo de sinterização, foi empregado o Fluoreto de Lítio produzido pela Alpha Aesar. O fabricante indica 44 μm em tamanho de partícula, 98,80 % de pureza, temperatura de fusão de 845 °C e volatilização em 1.650 °C, além de outras propriedades químicas e físicas, conforme apresentado no Anexo C.

3.2 Caracterização dos Pós

A morfologia dos pós conforme recebido foram verificadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) assim como a identificação de fases dos pós determinados por difração de raios X (DRX).

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a observação da granulometria e morfologia, foi utilizado o MEV Quanta FEG 250 da FEI, do laboratório de microscopia eletrônica do IME. Os parâmetros utilizados foram: 15 e 25 kV de tensão de aceleração com distância de trabalho entre 4,0 a 10,0 mm, varredura de 30 μ s e magnificações de 100 X à 30.000 X.

3.2.2 DRX - Difração de Raios X

A caracterização por difração de raios X, de radiação $\text{Co K}\alpha = 1,79 \text{ \AA}$, foi realizada para identificar as fases presentes nas composições dos pós. O difratômetro utilizado foi o da PANalytical, modelo X' Pert Pro MRD, pertencente ao IME. Para o pó de SiC, aplicou-se uma tensão de 40 kV e uma corrente de 40 mA. O tempo de coleta estimado foi de 1 s e a faixa de varredura foi de 20 – 80° com passe de varredura de 0,05°.

3.3 Processamento

Nesta etapa serão apresentados os processos de preparo das misturas dos pós, produção dos corpos verdes, densidade dos corpos verdes.

3.3.1 Preparo das Misturas dos Pós

Nessa etapa foram preparadas as composições SiC-1, SiC-2 e LiF-Al₂O₃-Y₂O₃

3.3.1.1 Composições SiC-1

As composições do SiC-1 com o fluoreto de lítio nas proporções de 1,0; 5,0 e 15,0 % em peso estão apresentadas na Tabela 2. Nessa tabela é indicada a nomenclatura e a respectiva composição sendo que, para cada uma, foi adicionado 4,0 % em peso de PVA comercial. No estudo, o PVA tem a função de ligar os pós, mantendo-os no formato de pastilha até o passo da sinterização em que todo o ligante será evaporado. Portanto, o PVA não é um componente final do sistema.

Os pós de SiC-1 e LiF, em suas respectivas composições, foram inseridos em um becker com 150 ml de água destilada e agitadas por 24 horas, à 350 RPM no agitador eletromagnético QUIMIS - Modelo: 261M22 a uma temperatura de 25 °C. Posteriormente

Tabela 2 – Composições das Misturas - SiC-1

Misturas	SiC (%)	LiF (%)
S1	99,0	1,0
S2	95,0	5,0
S3	85,0	15,0

todo o conteúdo foi deixado por 24 horas à 100 °C na estufa de marca ELKA, para a evaporação de toda a água e voláteis contidos. Em seguida, o material foi desaglomerado com gral e pistilo até atingir a consistência de pó e peneirado no agitador vertical com a peneira de 0,180 mm. Após o período de preparo e homogeneização, os pós foram acondicionados em frascos hermeticamente fechados, pois o LiF é muito higroscópico.

3.3.1.2 Composições SiC-2

Para a produção das composições, adicionou-se fluoreto de lítio nas seguintes porcentagens: 0,1 %, 0,5 % e 1,0 % em peso. A Tabela 3 apresenta a nomenclatura do Densitec - L. Após a adição, os pós foram levados para a estufa por 24 horas para a eliminação da umidade.

Tabela 3 – Composições das Misturas - SiC-2

Misturas	SiC (%)	LiF (%)
D1	99,0	1,0
D2	99,5	0,5
D3	99,9	0,1
D4	100,0	-

Na sequência, individualmente, cada composição foi inserida no misturador de cuba móvel do tipo 'Y' por 24 horas a 72 RPM. Para essas misturas não houve adição de ligante, pois, em virtude dos aditivos contidos, é um pó pronto para prensagem. Nesse sentido, a mistura a seco foi empregada para preservar a composição e as características originais especificadas pelo fabricante.

O misturador do tipo 'Y' mostrado na Figura 20 foi desenvolvido pelo autor exclusivamente para esta pesquisa através de uma pesquisa bibliográfica, no intuito de encontrar a melhor forma de misturar pós a seco com diferentes densidades, sem risco de contaminação do meio externo, além de resultar em uma melhor homogeneização.

Para à confecção do misturador, utilizou-se tubo e conexões de Policloreto de Vinila (PVC) de 25,4 mm (1"). A escolha do material ocorreu devido ao seu baixo custo e o fato da superfície apresentar baixa rugosidade. Kellner, Akutsu e Reis (2016) afirmam que os tubos de PVC (marrom) apresentam uma rugosidade média de 0,0015. Já o aço inox, demonstra uma rugosidade superficial de 0,002 conforme apresentado no ANEXO D.

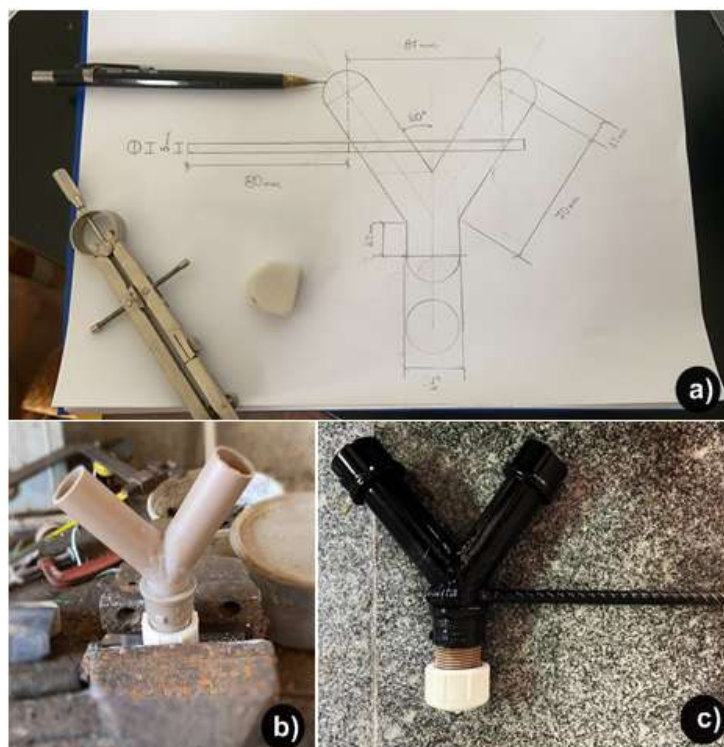


Figura 20 – Montagem Misturador em Y: a) Desenho Técnico, b) Montagem, c) Misturador Pronto.

No que se refere ao funcionamento do misturador, torna-se necessário acoplá-lo ao agitador mecânico 715 Fisatom - 130W - 2.200 RPM, que permite o controle de velocidade, altura e posição conforme a Figura 21.



Figura 21 – Agitador Mecânico com Misturador em Y.

Após o período de homogeneização, os pós foram acondicionados em frascos hermeticamente fechados para a etapa de prensagem.

3.3.1.3 Composição LiF-Al₂O₃-Y₂O₃

Em virtude dos óxidos presentes no SiC-2, foi desenvolvida uma mistura contendo LiF-Al₂O₃-Y₂O₃ (Li-Al-Y). Esta composição tem como finalidade identificar o comportamento do fluoreto de lítio com a alumina e a ítria, observando possíveis transformações de fases utilizando a microscopia eletrônica de varredura e a difração por raios X. A formulação dessa composição foi estabelecida na proporção de 1:1:1 mol.

Essa relação molar resultou em uma porcentagem mássica de 7,33 % de LiF, 28,83 % de Al₂O₃ e 63,84 % Y₂O₃ como exemplificado na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição da Mistura - Li-Al-Y

Componentes	Porcentagem Mássica (%)
LiF	7,33
Al ₂ O ₃	28,83
Y ₂ O ₃	63,84

Para o preparo da mistura foi retirada toda umidade dos pós na estufa à 100 °C. Em sequência a composição foi homogeneizada no misturador confeccionado pelo autor por 24 horas. Assim como o preparo das misturas com o SiC-2, não se adicionou ligante.

Para a sinterização do sistema Li-Al-Y, foi desenvolvido um cadinho especificamente para esta pesquisa, como visto na Figura 22. A confecção do cadinho foi proposta a partir da necessidade de acomodação das pastilhas e pela formação da fase líquida no processo de sinterização sem que houvesse a contaminação do forno.



Figura 22 – Cadinho para Sinterização.

Na confecção desse componente, utilizou-se argila silicosa, grafite em pó, carvão de silício e alumina. O processo de fabricação foi realizado a seco, sem a necessidade de retirada de umidade. Todo material foi homogeneizado de forma manual e posteriormente prensado em uma matriz hexagonal com uma carga de 5 toneladas. O cadinho foi levado ao forno por 24 horas a 1.400 °C após a prensagem.

3.3.2 Produção dos Corpos Verdes

Para confecção dos corpos de prova de ambas as misturas (SiC-1, SiC-2 e Li-Al-Y), usufruiu-se de uma matriz de aço ferramenta com diâmetro de 15 mm de diâmetro interno conforme a Figura 23. Utilizou-se de uma média de 1,50 g de cada mistura como indicado nas Tabela 2 e 3 para cada corpo de prova.



Figura 23 – Matriz de Compactação: (a) Matriz, (b) Punção, (c) Espaçador.

O processo de compactação dos corpos de prova utilizou uma pré carga de 0,5 toneladas (28 MPa) por um minuto. Após a pré carga, foi aplicada uma carga de 3,5 toneladas, resultando em um total de 4,0 toneladas (220 MPa) por mais um minuto. A escolha das cargas utilizadas foram baseadas a partir de tentativa e erro, pois cargas menores resultaram em baixa resistência a verde.

Para o ensaio de flexão biaxial foram confeccionadas 10 pastilhas de cada composição totalizando 40 corpos de prova. Para cada condição testada, os corpos possuem 15 ± 2 mm de diâmetro e $1,2 \pm 0,2$ mm de espessura conforme o modelo ilustrado na Figura 24. Esse modelo de pastilha requer uma relação de diâmetro por espessura. O Modelo adotado segue a norma vigente mantendo assim os padrões solicitados ao passo de sinterização.

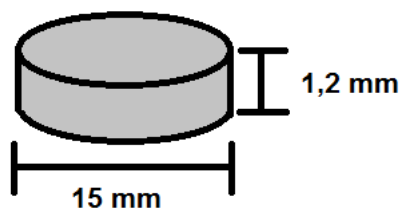


Figura 24 – Ensaio de Flexão.

3.3.3 Densidade dos Corpos Verdes

O registro da densidade dos corpos verdes se deu através da medida da densidade geométrica, utilizando a razão entre massa/volume. O cálculo da massa foi conferido na balança Marte, modelo AD 3300 e o volume foi determinado pelo diâmetro da matriz apresentada no item 3.3.2. Para a medição da espessura utilizou-se um paquímetro Starrett®. Com o intuito de garantir a precisão das medidas, os corpos de prova foram levados à estufa por 24 horas, para retirada de umidade absorvida na compactação, e na sequência foram realizadas três medições do peso e da espessura de cada corpo verde.

3.3.4 Retirada dos Ligantes e Sinterização

Para a retirada dos ligantes e sinterização dos corpos de prova das misturas SiC-1 e SiC-2, utilizou-se o forno termoelétrico tubular horizontal de atmosfera de argônio e o forno Thermal Technology pertencente ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como apresentado na Figura 25 (a) e (b).

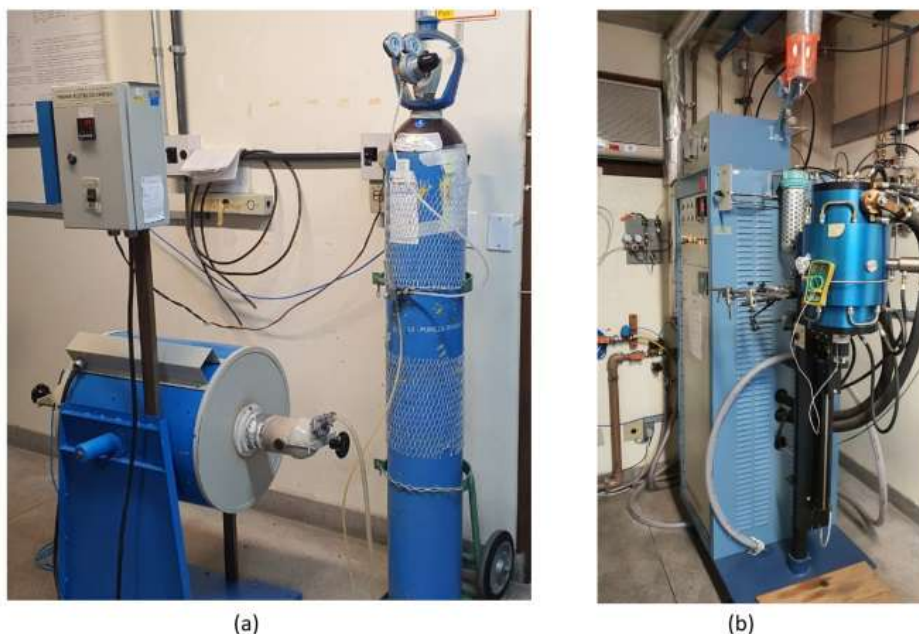


Figura 25 – Fornos da Sinterização: (a) Forno Termoelétrico Sanchis, (b) Forno Thermal Technology.

A retirada de ligante dos corpos de prova conforme a Tabela 2 ocorreu no Forno Termoelétrico Sanchis como identificado na Figura 25 (a). O procedimento teve início com taxa de aquecimento crescente de 10 °C/min, com patamar de 30 minutos em 400 °C e 60 minutos em 1.100 °C. Após atingir essa temperatura, o forno foi resfriado por inércia durante 12 horas, para atingir a temperatura ambiente como exemplificado na Figura 26.

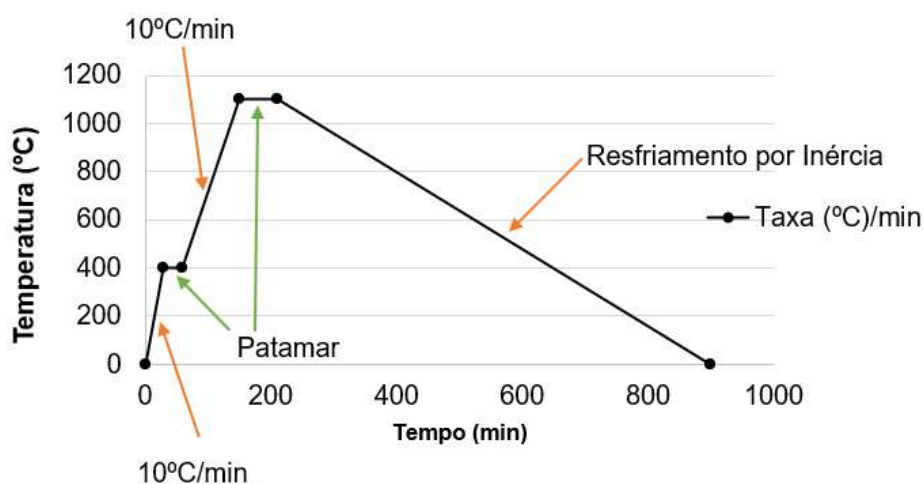


Figura 26 – Curva de Aquecimento e Resfriamento - Retirada de Ligantes.

Para a retirada do ligante dos corpos de prova de Tabela 3, utilizou-se os mesmos procedimentos aplicados para o SiC-1 seguindo as mesmas rampas, temperaturas e o mesmo forno.

Na sinterização dos corpos de prova, utilizou-se o Forno Thermal Technology, como apresentado na Figura 25 (b), aplicando nesse processo de sinterização a taxa inicial de aquecimento de 10 °C/min até 1.100 °C, 5 °C/min até 1.800 °C conforme a Figura 27. Após atingir essa temperatura foi aplicado uma taxa -30 °C/min até atingir 400 °C. Ao estabelecer o patamar estável foi reduzida por inércia até a ambiente.

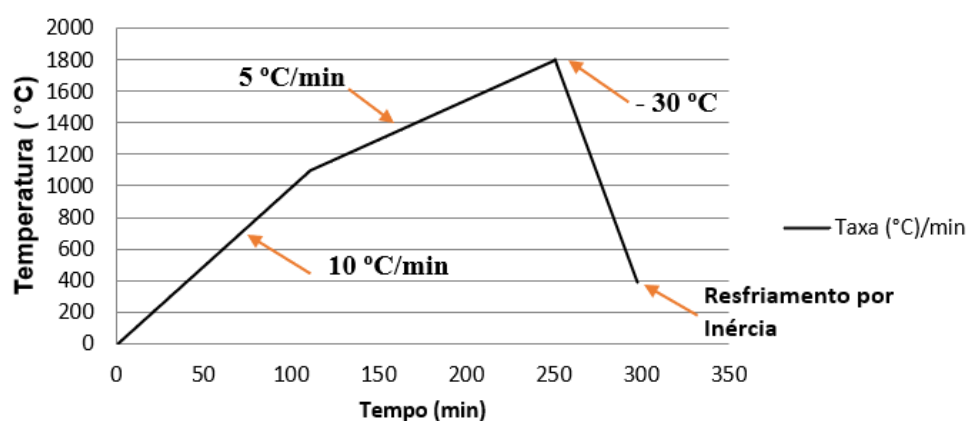


Figura 27 – Curva de Aquecimento e Resfriamento - Sinterização.

Para a sinterização do sistema Li-Al-Y, utilizou-se o forno JUNG modelo LF0914 do laboratório do IME, aplicando as mesmas condições de retirada de ligante. No passo da sinterização, foi aplicada uma taxa inicial de aquecimento de 10 °C/min, com patamar de 30 minutos em 400 °C e 60 minutos em 1.100 °C. Após atingir essa temperatura, o

forno JUNG foi resfriado por inércia durante 12 horas, até a temperatura ambiente como exemplificado na Figura 26.

3.4 Caracterização do Material Sinterizado

Nesta etapa será exposto à caracterização das propriedades de retração e perda de massa, densidade e porosidade, dureza e tenacidade a fratura e suas morfologias dos pós verificadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) assim como a identificação de fase por difração de raios X (DRX).

3.4.1 Retração e Perda de Massa

As medidas de retração e perda de massa foram realizadas através da comparação das massas e volume dos corpos verdes com os corpos de prova sinterizados. Para esse ensaio, foi utilizado como fonte de leitura o paquímetro e a balança descritos no item 3.3.3.

3.4.2 Densidade e Porosidade

Partindo do princípio de Arquimedes e amparado pela norma ABNT NBR 16661:2017 (Materiais Refratários Densos e Conformados), as massas foram medidas com a precisão de 1×10^{-3} gramas sob temperatura constante, com uma balança Gehaka. Com esse procedimento foi possível determinar a densidade da massa aparente, a densidade aparente da parte sólida e a porosidade aparente.

3.4.3 Ensaio de Dureza

O ensaio de dureza Vickers (HV) foi realizado seguindo a norma ABNT NBR ISO 6507-1 : 2019. Para esse ensaio as cargas pré-definidas foram de 300, 500 e 1.000 gf para o tempo de 15 segundos.

Com base na norma ASTM NBR ISO 1326: 19, o ensaio de dureza Knoop (HK) foi efetuado. Ambas as durezas utilizaram o microdurômetro Shimadzu HMV-G, pertencente ao IME.

Conforme a literatura, para o ensaio de dureza Vickers e Knoop, as cargas utilizadas são de 300, 500 e 1000 gramas. Entretanto, a literatura salienta que cargas muito pequenas abaixo de 1000 gramas em cerâmicos pode proporcionar o que se é conhecido como Indentation Size Effect (ISE). Para Irikura et al. (2006) o ISE pode aumentar a dureza devido o atrito entre o indentador e a amostra, presença de camadas superficiais deformadas ou a presença de camadas superficiais de óxidos e contaminações químicas.

3.4.4 Ensaio de Tenacidade à Fratura

No método proposto para o cálculo da tenacidade à fratura (K_{IC}) dos corpos de prova de carbetos de silício com fluoreto de lítio, foram utilizados os modelos formulados por Niihara (1983) e Liang, Orange e Fantozzi (1990), que analisados a propagação de trincas nucleadas nos ensaios de dureza, medindo-se o comprimento da trinca sem que (a) é a medida do centro da trinca até o vértice, (b) o comprimento l do vértice até o fim da trinca nucleada e (c) sendo 'c' o comprimento da soma de a + l conforme demonstrado na Figura 28.

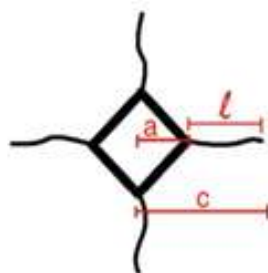


Figura 28 – Propagação radial típica de fissuras para medição da tenacidade à fratura por indentação Vickers.

Fonte: (NASTIC et al., 2015).

O valor de K_{IC} também será calculado pela formulação desenvolvida por Liang, Orange e Fantozzi (1990), é determinado independentemente do sistema de trincas ou da carga aplicada, conforme a Equação 3.1.

$$K_{IC} = \left(\frac{0,517}{\alpha}\right) H\alpha^{0,5} \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} \left(\frac{c}{a}\right)^{\left[\left(\frac{c}{18a}\right)-1,51\right]} \quad (3.1)$$

Em que:

a → semidiagonal de indentação;

c → semidiagonal de indentação somada à trinca radial;

H → valor calculado de Hv (4,90 N);

E → módulo de Young (teórico) do material;

ν → coeficiente de Poisson (teórico) do material e α é dado pela Equação 3.2.

$$\alpha = \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu}\right)\right] \quad (3.2)$$

Nesse processo, foi utilizado o microdurômetro Shimadzu citado anteriormente no item 4.5.4.

3.4.5 Ensaio de Resistência à Flexão Biaxial

O cálculo da resistência à flexão do material foi determinado através do ensaio do disco apoiado em três esferas, conforme a Norma ABNT NBR ISO 6872:2016. Para o ensaio de flexão biaxial, foi utilizado a máquina de Ensaio Universais DL-1000 EMIC do IME, como mostrado na Figura 29 (a) e (b). Os corpos de prova foram posicionados sobre 03 esferas metálicas (diâmetro de 2,5 mm, separadas a 120° sobre um círculo de 10 mm de diâmetro) e submetidos a uma taxa de carregamento de 0,5 mm/min. No centro das amostras através de um pistão perpendicular até a fratura.



Figura 29 – Ensaio de Flexão Biaxial:(a) Equipamento Universal; (b) Dispositivo para Ensaio de Flexão.

3.4.6 Análise Estatística

Por meio do método estatístico de análise de variância (ANOVA), são obtidos dados sobre as condições de significância, em que o nível de confiança deve permanecer acima de 5 % (valor-p). Outro modo necessário é a relação do $F_{calculado} < F_{crítico}$.

O $F_{calculado}$ é o valor obtido por meio da média quadrada dos grupos estudados, ou seja, das médias, e comparado com o $F_{crítico}$. O valor do $F_{crítico}$ é tabelado conforme o número de grupos ou partes estudadas. Quando o $F_{calculado}$ for maior que o $F_{crítico}$ os grupos estão na média, caso contrário, o dado é rejeitado com um nível de certeza de 95 %.

Para o estudo estatístico das variações de massa, volume, densidade e dureza, foi aplicada a análise de variância (ANOVA), que verificou se houve diferenças significativas entre as médias dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão demonstrados os resultados obtidos na pesquisa e as discussões realizadas com base na literatura.

4.1 Morfologia dos Pós

Para verificação da morfologia dos pós de SiC-1, SiC-2 e LiF, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura.

No pó de SiC-1 indicado na Figura 30 (a) constatou-se que as partículas encontram-se em tamanho variável de aspecto poligonal irregular (tal como indicado pelo círculo vermelho), formando grandes ângulos entre as faces e as arestas pontiagudas (seta vermelha). Visualiza-se na Figura 30 (b) que o tamanho médio das partículas varia em toda a sua extensão em torno de $0,6 \mu\text{m}$ como descrito pelo fabricante no ANEXO A.

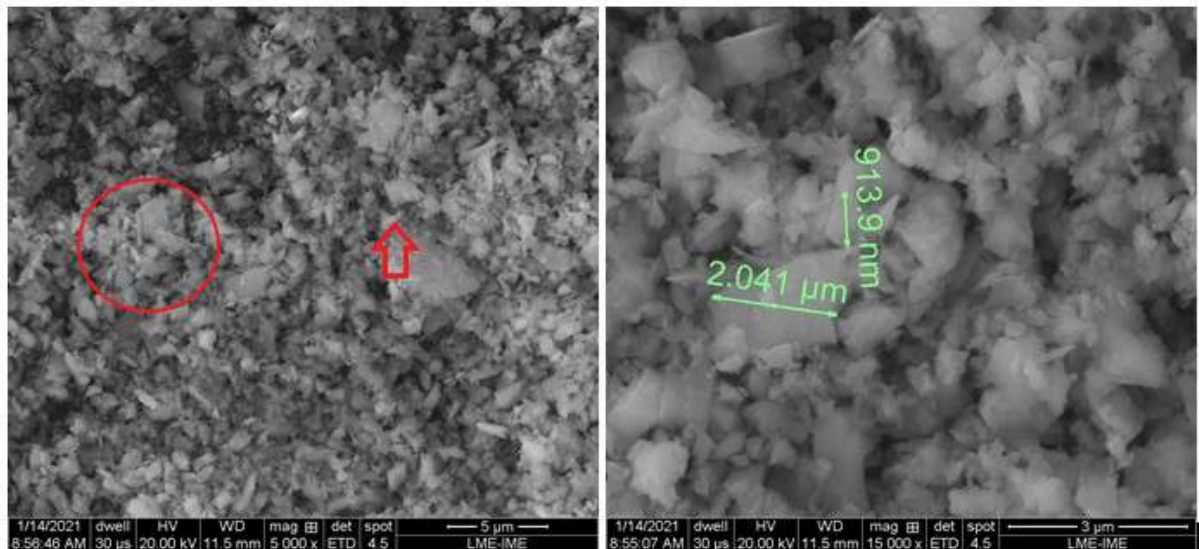


Figura 30 – Micrografia SiC-1. (a) Aumento 5.000 X, (b) 15.000 X.

Na Figura 31 (a), é apresentado o SiC-2, que se encontra em geometria esférica em forma de grânulos. Estes grânulos são um aglomerado de carbeto de silício, alumina, ítria e ligante resultado do processo de spray dryer, cujo objetivo é melhorar a compactação e a resistência do corpo verde, com reflexo positivo na sinterização e na passagem dos gases gerados. A Figura 31 (b) mostra que a variação dos tamanhos de grânulos estão na faixa de $100 - 250 \mu\text{m}$ como informado pelo fabricante no ANEXO B apresentando também uma larga faixa granulométrica.

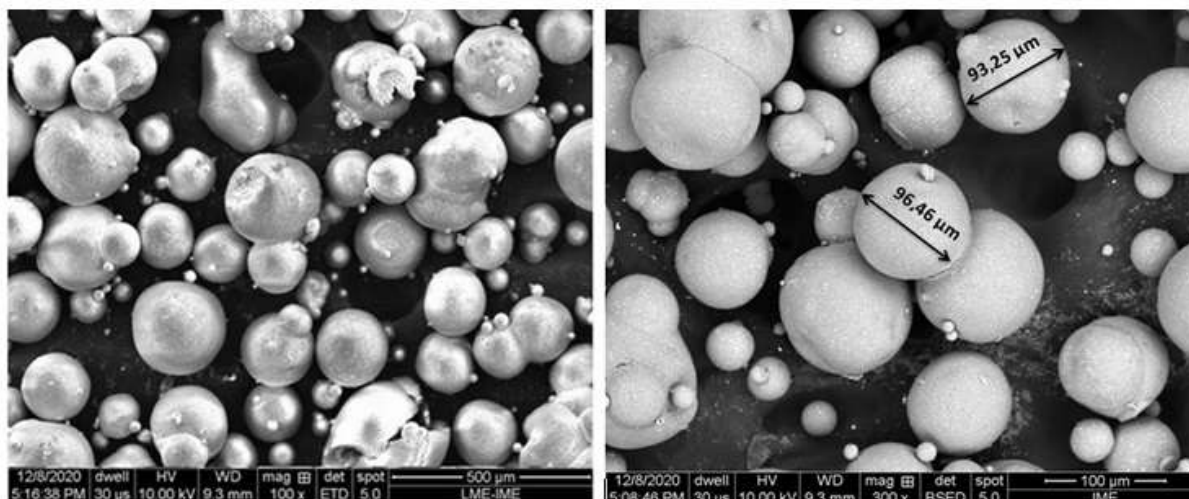


Figura 31 – Micrografia SiC-2. (a) Aumento 100 X, (b) Aumento 300 X.

Para o aditivo indicado na Figura 32 (a), observa-se que o LiF apresenta uma geometria de aspecto cúbico de tamanho variado como indicado pelo círculo amarelo. Na Figura 32 (b), os círculos vermelhos representam a região ampliada do círculo amarelo. Nessa imagem, são encontrados cubos semelhantes ao NaCl conforme a revisão bibliográfica no item 2.3.3.

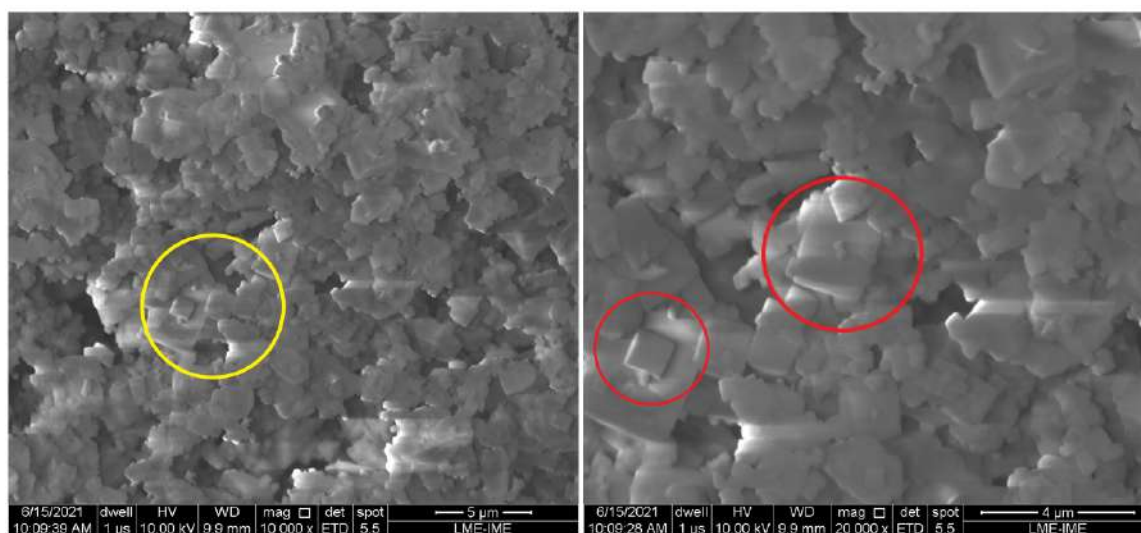


Figura 32 – Fluoreto de Lítio Alpha Aesar. (a) Aumento 10.000 X, (b) Aumento 20.000 X.

4.2 Produção dos Corpos Verdes

Para cada mistura, foram produzidos três corpos verdes das composições apresentadas na Tabela 2 e 3. Cada corpo verde contém em média 1,5 gramas, confeccionados para análises de DRX e MEV como mostrado na Figura 33.

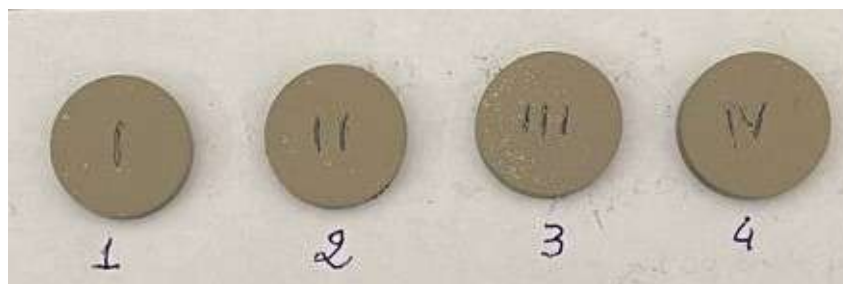


Figura 33 – Corpos Verdes: D1, D2, D3 e D4.

Com as mesmas condições, produziu-se dez corpos de prova com 0,5 gramas e 15 mm de diâmetro de 1,2 mm de espessura. Esse modelo de corpo de prova, como destacado na Figura 34, foi confeccionado para o ensaio de flexão.



Figura 34 – Corpos Verdes para Ensaio de Flexão.

Para conhecimento das reações dos óxidos com o LiF na formação da fase líquida na sinterização do SiC-2, foram produzidos três corpos de prova de 1,5 gramas, conforme a Figura 35. Esse modelo de corpos foi confeccionado para análises de DRX e MEV.

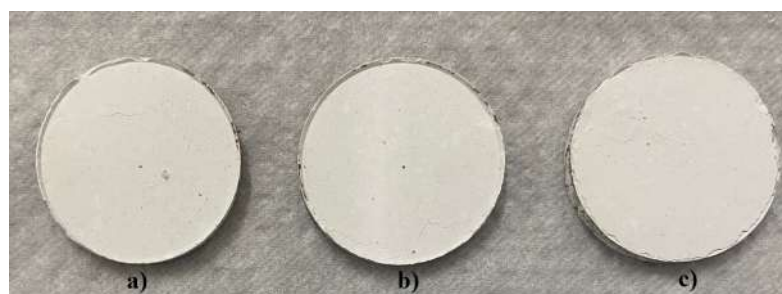


Figura 35 – Corpos Verdes - Sistema Li-Al-Y.

O Anexo E apresenta os dados completos obtidos dos corpos verdes das misturas de D1, D2, D3, D4 e o sistema Li-Al-Y.

4.3 Dados Estatísticos dos Corpos Verdes

Pelo método ANOVA, foram analisadas as médias das massas, das alturas e das densidades de cada mistura. O teste foi aplicado para verificar se os corpos de prova estudados se encaixavam no padrão. As Tabelas 5, 6 e 7 demonstram as análises realizadas nos corpos D1, D2, D3 e D4, respectivamente.

Ao estudar o valor - p da Tabela 5, conclui-se que as médias estão no valor estabelecido pela condição ANOVA e a Tabela 5, a condição de $F_{calc} < F_{crítico}$ também é atendida. Logo, não há significância na diferença entre os dados das massas das composições do material verde.

Tabela 5 – Dados Geométricos das Massas dos Corpos Verdes

Composição	Massa (g)	Valor - p	$F_{calc} < F_{crítico}$
D1	1,501 ± 0,042	0,094	0,301 < 3,863
D2	1,519 ± 0,015		
D3	1,525 ± 0,010		
D4	1,535 ± 0,015		

Ao verificar a Tabela 6, é possível reconhecer que os resultados das alturas não apresentam variações significativas na avaliação do valor - p. Igualmente a condição $F_{calc} < F_{crítico}$, não demonstra haver diferença significativa entre os dados das médias das alturas, tornando válidos os resultados.

Tabela 6 – Dados Geométricos das Alturas dos Corpos Verdes

Composição	Altura (mm)	Valor - p	$F_{calc} < F_{crítico}$
D1	4,700 ± 0,132	0,091	2,555 < 3,863
D2	4,200 ± 0,058		
D3	4,050 ± 0,058		
D4	4,200 ± 0,000		

A Tabela 7 apresenta o valor - p, o F_{calc} e o $F_{crítico}$. Todos os resultados satisfazem as condições, não exibindo variações significativas entre as médias e sendo, portanto, aceitáveis conforme a ANOVA.

Tabela 7 – Dados Geométricos das Densidades dos Corpos Verdes

Composição	Densidade (g/cm ³)	Valor - p	$F_{calc} < F_{crítico}$
D1	1,784 ± 0,054	0,060	0,071 < 3,853
D2	2,056 ± 0,045		
D3	2,068 ± 0,044		
D4	2,142 ± 0,020		

No estudo vigente, é encontrado uma densidade relativa¹ a verde de 69,0 %. Esse resultado é explicado por Strecker et al. (1999), os quais afirmam que ocorre a redução do coeficiente de atrito entre as partículas dos aditivos ao se misturá-los previamente e, por consequência, ocorre a redução no tamanho de grãos. Entretanto, a medida que se aumenta a quantidade de aditivo higroscópicos, Pagano et al. (2009) afirmam que ocorre o preenchimento dos vazios por umidade, causando a redução da densidade a verde.

Outrossim, percebe-se que à medida que ocorre o aumento do LiF, diminui-se a densidade devido à absorção de umidade no processo de prensagem uniaxial a frio.

4.4 Caracterização dos Corpos Sinterizados

As Figuras 36 (a), (b) e (c) revelam as amostras de S1, S2 e S3, respectivamente. Ao examinar a Figura 36 (a) percebe-se uma coloração mais escura em relação às outras porcentagens após o tratamento térmico. Essa característica é devido à sua baixa concentração em peso de LiF em relação ao SiC. Em relação à morfologia, somente uma pastilha de S1 sofreu delaminação. A porcentagem de LiF utilizada não formou o líquido esperado, criando somente uma casca em toda a superfície do corpo de prova formada pelo LiF, o qual se liquefez e não projetando resistência mecânica.



Figura 36 – Corpos de Prova Após a Retirada dos Ligantes - (a) S1; (b) S2; (c) S3.

A Figura 36 (b) representa o corpo de prova de S2 após o resfriamento. Infere-se que S2 obteve a coloração mais clara em relação à S1. Pode-se inferir que essa coloração é proporcional a quantidade de peso LiF adicionada, ou seja, quanto maior a adição mais clara a cor do corpo de prova.

Em uma análise física sob o teor de 5 % de Fluoreto, verificou-se duas pastilhas delaminadas. As duas amostras delaminadas formaram uma grossa camada superficial de LiF, que não apresentou resistência mecânica. Outro fator destacado é que, a partir do aumento da concentração em peso de LiF, houve o aumento das delaminações nos corpos de prova.

¹ Densidade do corpo verde dividida pela densidade do carbetto de silício (3,21/cm³).

As pastilhas S3 ilustradas na Figura 36 (c) obtiveram destaque em relação às outras composições. Houve o surgimento de pequenas esferas brancas na superfície rígida sem nenhuma formação de delaminação. Como demonstrado na Figura 37 com aumento de 160 X, observa-se bolhas externas com formato esferoidal.

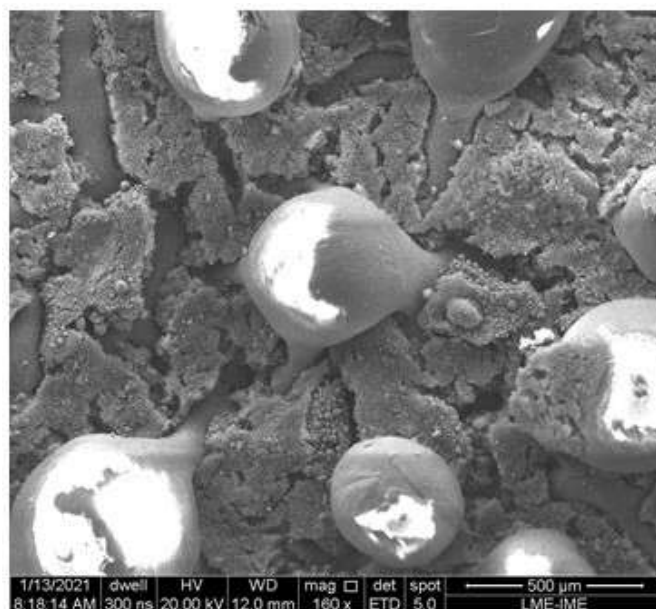


Figura 37 – Corpos de Prova S3 - Glóbulos.

A partir dos glóbulos observados na Figura 37, foi realizado o EDS para verificação da composição química, extraíndo-os da pastilha. Na Figura 38 é observada os elementos químicos como carbono, oxigênio, flúor, silício e ouro.

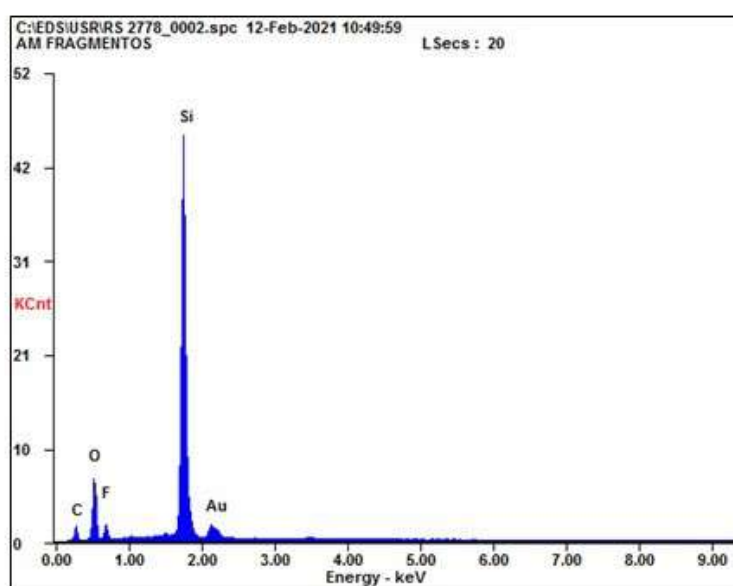


Figura 38 – EDS dos Glóbulos.

A partir do resultado do EDS, pode-se verificar que glóbulos apresentam carbeto de silício, oxigênio, ouro proveniente do recobrimento e flúor. No que concerne ao lítio, sua identificação por EDS fica comprometida devido a sua massa molar ser menor que a do carbono. Apesar da não identificação concreta do lítio por EDS, é possível pressupor que o Li está presente e se liquefaz na temperatura de 1.100 °C. Essa afirmação é confirmada quando se observa que o líquido não molhou o sólido, isto é, o LiF não molhou o SiC.

Ao se analisar a Figura 37 e compará-la com a Figura 18 de molhabilidade, percebe-se que o pó de fluoreto de lítio apresentou uma aversão ao SiC, manifestando um ângulo de $\alpha > 90^\circ$. Logo, é possível inferir que, para que o fluoreto de lítio molhe o SiC, é necessário trabalhar próximo à temperatura de fusão conforme apresentado na Tabela 24. A temperatura de 1.100 °C, além de aumentar o volume devido às forças intermoleculares, fez com que o fluoreto de lítio no estado líquido diminuísse sua viscosidade, permitindo o escoamento pelos capilares e vazios.

Com os resultados obtidos a partir da retirada dos ligantes, o passo da sinterização não foi concluída, interrompendo o estudo com S1, S2 e S3. Diante da impossibilidade da sequência do processo com o SiC-1, produziram-se corpos de prova, com menor quantidade de LiF e com aditivos de alumina e ítria, por dois motivos: (a) o sucesso de sinterizações anteriores de alumina com LiF e (b) a redução da temperatura da sinterização do SiC a partir da mistura de alumina e ítria na composição do eutético.

As amostras que apresentaram as melhores condições foram D2, D3 e D4. Essas composições após a sinterização demonstraram respectivamente trincas, poros e uma elevada retração. Acerca da composição D1 que apresenta 1,0 % em peso de LiF, vale ressaltar que os corpos de prova não resistiram às condições às quais foram condicionadas, interrompidas na retirada dos ligantes. As pastilhas fraturaram e se fragmentaram em pó, impossibilitando a continuidade do estudo.

Sobre a composição D2 exemplificada na Figura 39 (a) que contém 0,5 % em peso de LiF, observa-se uma abundância de trincas, poros e deslocamentos de massa. Essa característica macro é resultado da concentração em peso de LiF em relação ao SiC. A porcentagem de LiF utilizada formou o líquido em conjunto com a alumina e a ítria presente, provocando compressões internas que ocasionaram fissuras no resfriamento.

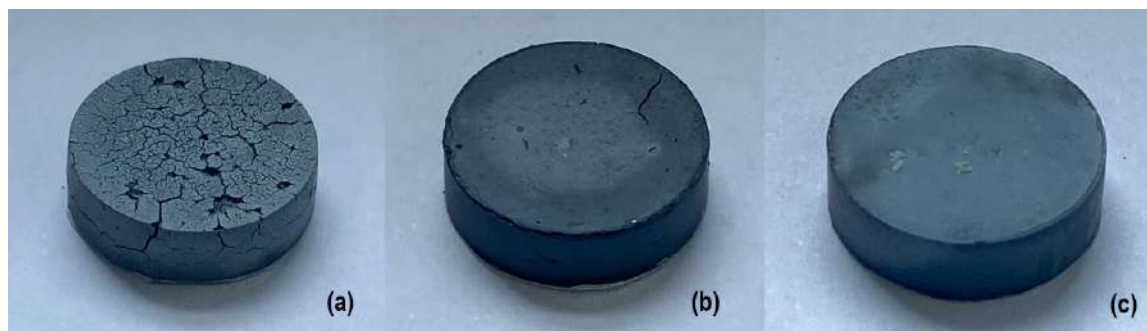


Figura 39 – Corpos de Prova Sinterizados - (a) D2; (b) D3; (c) D4.

A Figura 39 (b) representa o corpo de prova de D3 com 0,1 % em peso de LiF. Em comparação com D2, observa-se que D3 obteve coloração mais clara, possibilitando inferir que essa coloração é proporcional à quantidade de LiF adicionada. Em uma análise física sob o teor de fluoreto, verificou-se uma baixíssima quantidade de fissuras superficiais, como trincas e rachaduras ou mesmo descolamento de massa. Esse feito mostra que o percentual de alumina e a ítria somadas ao fluoreto de lítio foram satisfatórias na formação da fase líquida, molhando de forma eficiente.

Nas pastilhas D4 de SiC-2 ilustradas na Figura 39 (c), nota-se uma coloração mais escura em relação D2 e D3 após o tratamento térmico. Verifica-se que a pastilha D4 não contém LiF na sua composição, havendo somente SiC-Al₂O₃-Y₂O₃. Em síntese, verifica-se que o SiC-2 puro obteve a melhor superfície sem apresentar trincas e rachaduras macroscópicas, atribuindo o feito à presença da alumina e da ítria, que formaram a fase líquida molhando as partículas de SiC.

Nota-se um leve delaminação (indicado pela seta) na superfície dos corpos de prova do sistema Li-Al-Y como mostrado na Figura 40 (a), (b) e (c). Esse deslocamento é proveniente da carga aplicada na prensagem, promovendo esse efeito somente na superfície, não atingindo o corpo de prova na sua integridade.

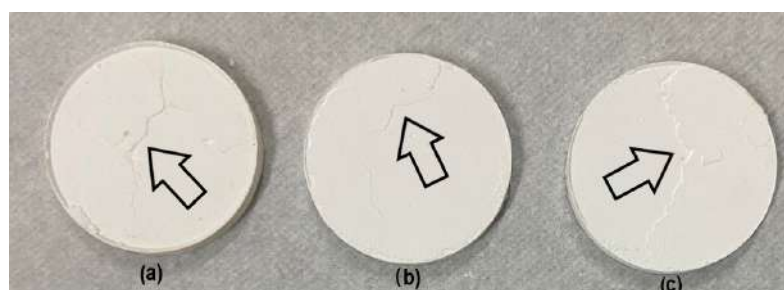


Figura 40 – Corpos de Prova Sinterizados Sistema Li-Al-Y.

4.4.1 Dados Geométricos dos Corpos Sinterizados

No levantamento de dados dos corpos sinterizados para cada mistura, foram analisadas as médias das massas, das alturas e das densidades e, posteriormente, foram verificadas pelo método estatístico ANOVA. Para tanto, utilizou-se todas as médias e desvios padrões. As Tabelas 8, 9 e 11 demonstram as análises realizadas nos corpos D2, D3 e D4, respectivamente.

Ao estudar os valores estatísticos de D2, D3 e D4, obtém-se o valor - $p = 0,32$ e a condição $F_{calc} < F_{crítico}$, $0,562 < 6,932$. Portanto, pode-se afirmar não há significância na diferença entre os dados das massas.

Tabela 8 – Massas dos Corpos Sinterizados

Composição	Massa (g)	Valor - p	$F_{calc} < F_{crítico}$
D2	$1,235 \pm 0,007$	0,032	$0,562 < 6,932$
D3	$1,326 \pm 0,010$		
D4	$1,353 \pm 0,008$		

Considerando os valores obtidos na Tabela 9, conclui-se que as condições de tanto valor - p quanto as de $F_{calc} < F_{crítico}$ estão conforme determinado pela ANOVA. Assim, não ocorre significância na diferença entre os dados das alturas.

Tabela 9 – Alturas dos Corpos Sinterizados

Composição	Altura (mm)	Valor - p	$F_{calc} < F_{crítico}$
D2	$4,000 \pm 0,104$	0,031	$0,323 < 4,757$
D3	$3,750 \pm 0,188$		
D4	$3,700 \pm 0,130$		

Considerando os valores obtidos na Tabela 10, conclui-se que as condições de tanto valor - p quanto as de $F_{calc} < F_{crítico}$ estão em conformidade as orientações de validações pelo método ANOVA.

Tabela 10 – Diâmetros dos Corpos Sinterizados

Composição	Altura (mm)	Valor - p	$F_{calc} < F_{crítico}$
D2	$10,510 \pm 0,178$	0,029	$0,301 < 3,652$
D3	$10,053 \pm 0,165$		
D4	$10,000 \pm 0,100$		

Na Tabela 11, é verificado que ambos os valores de p e $F_{calc} < F_{crítico}$ apresentam valores nos padrões ANOVA. Portanto, pode-se afirmar não haver significância na diferença entre os dados das densidades validando os valores obtidos.

Tabela 11 – Densidades dos Corpos Sinterizados

Composição	Densidade (g/cm ³)	Valor - p	$F_{calc} < F_{crítico}$
D2	1,860 ± 0,059	0,400	0,325 < 6,212
D3	1,887 ± 0,013		
D4	2,056 ± 0,080		

Dos dados dispostos nas Tabelas acima, identifica-se que D2, D3 e D4 estão conforme os padrões estipulados pela ANOVA. Logo, todos os corpos de prova podem ser utilizados em todas as análises. No Anexo F, são apresentadas as tabelas e dados obtidos dos corpos sinterizados.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova D2, D3 e D4 trouxeram um melhor entendimento sobre o comportamento do fluoreto de lítio como aditivo na redução da temperatura de sinterização.

A Figura 41 (a) apresenta a superfície do corpo de prova com diversas trincas e rachaduras. Na Figura 41 (b) é encontrada uma região circulada de vermelho, indicando a existência de diversos aglomerados de SiC-2 não sinterizados pela fase líquida. Possivelmente esses aglomerados foram sinterizados por fase sólida.

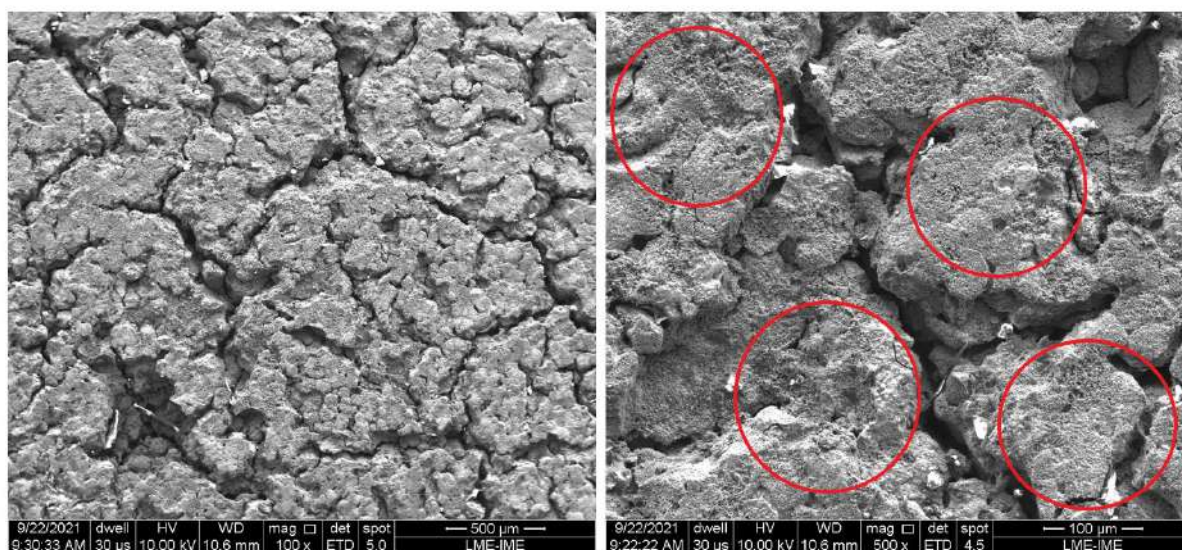


Figura 41 – Corpos de Prova Sinterizados - D2: (a) 100 X; (b) 500 X.

Para a Figura 42 (a), os pontos 1 e 2 demonstram as diferentes características. No ponto 2, as partículas de SiC estão unidas sólido/sólido. Para Figura 42 (b), provavelmente

o LiF interagiu satisfatoriamente com os óxidos presentes no SiC-2, de modo a formar uma fase líquida com um arranjo de grãos como indicado no ponto 3 do círculo vermelho. A porcentagem de LiF em D2 formou muitos poros, pois sua molhabilidade foi restrita a pequenas regiões.

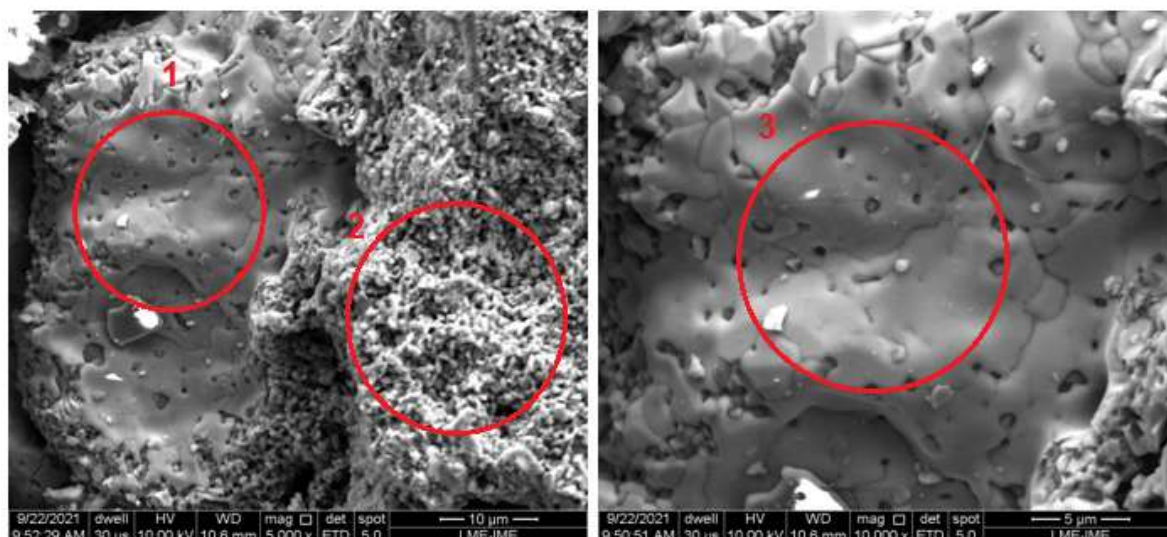


Figura 42 – Corpos de Prova Sinterizados - D2: (a) 5.000 X; (b) 10.000 X.

Conforme o EDS no corpo de prova D2, é possível encontrar as mesmas proporções de silício tanto na parte chamada líquida quanto na sólida. Entretanto, as intensidades de carbono estão reduzidas. Essa perda de carbono ocorre devido à perda de massa proposta por Baud et al. (2003). O flúor no sistema se volatilizou durante a sinterização.

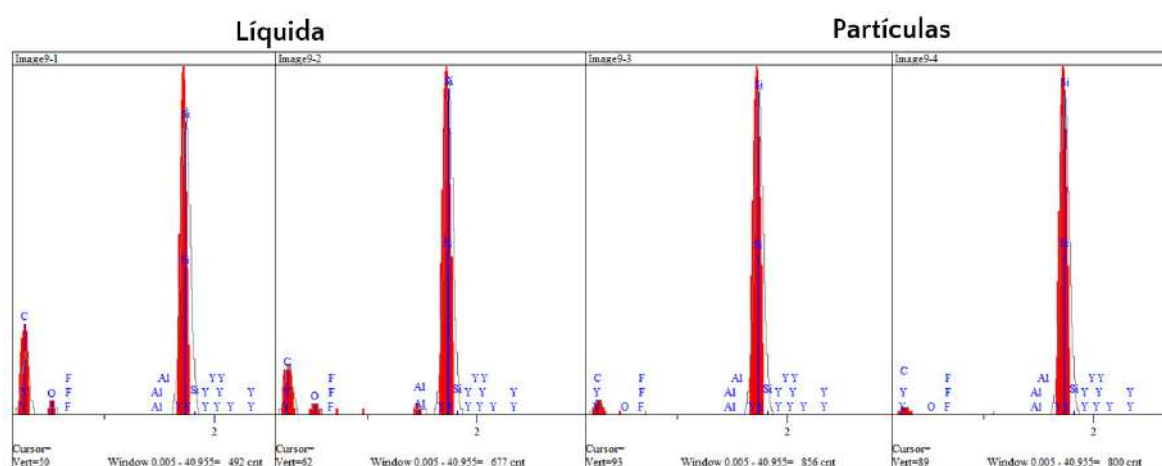


Figura 43 – EDS - Corpo de Prova D2: Líquido e Partículas.

Na figura 44 (a) do corpo de prova D2, é observada uma superfície regular com baixa porosidade, trincas e fissuras. Como destacado pelo círculo vermelho na Figura 44 (b), ocorre uma pequena porção lisa e outra irregular. Esse fato pode ser atribuído ao

líquido formado que provavelmente não molhou completamente o sólido, formando duas regiões distintas.

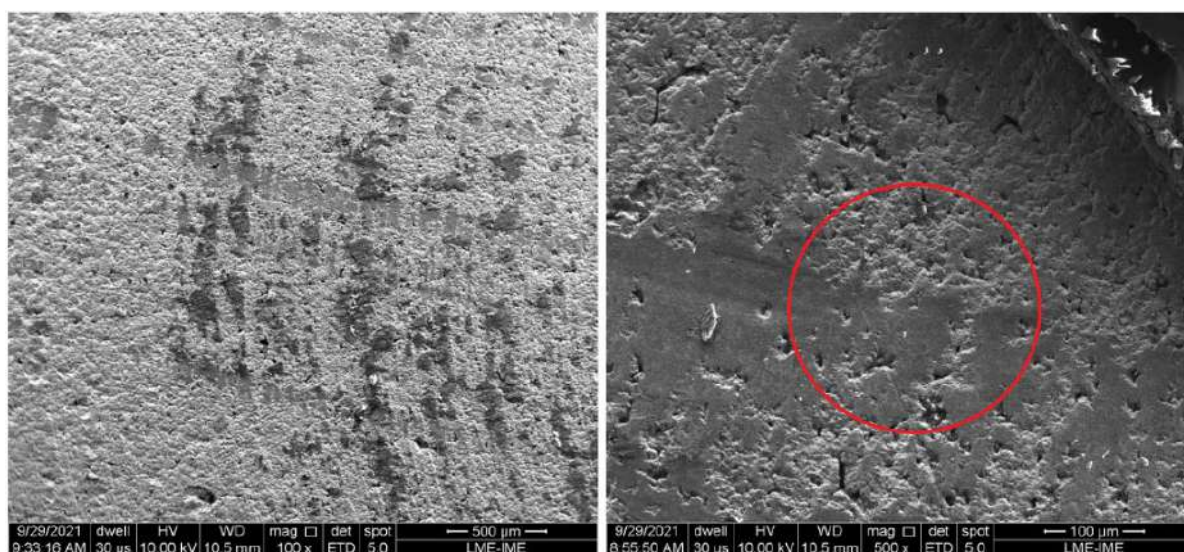


Figura 44 – Corpos de Prova Sinterizados - D3: (a) 100 X; (b) 500 X.

A Figura 45 (a) indica que o particulado evidenciado pelo círculo vermelho possivelmente não foi sinterizado por fase líquida e sim por fase sólida. A afirmativa é evidenciada pela seta amarela, enquanto a seta vermelha denota o líquido com alguns poros.

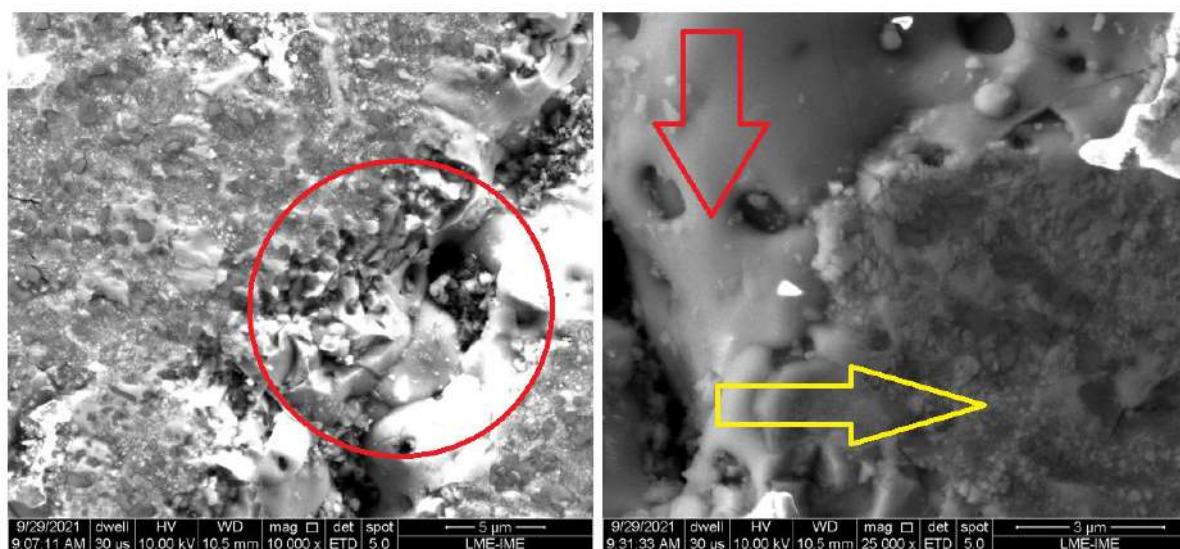


Figura 45 – Corpos de Prova Sinterizados - D3: (a) 5.000X; (b) 20.000X.

Na Figura 45 (b), é possível verificar duas estruturas, uma lisa e outra rugosa, evidenciadas pelas setas amarela e vermelha. Nesses dois pontos, provavelmente o líquido formado não molhou todo o material. Logo, presumivelmente ocorreu a sinterização por fase líquida e fase sólida respectivamente.

Conforme o EDS no corpo de prova D3, ocorre uma variação de intensidades dos elementos como Si, Al, Y e C. A redução do carbono é destacada pela perda de massa na formação dos gases pela equação de Baud et al. (2003).

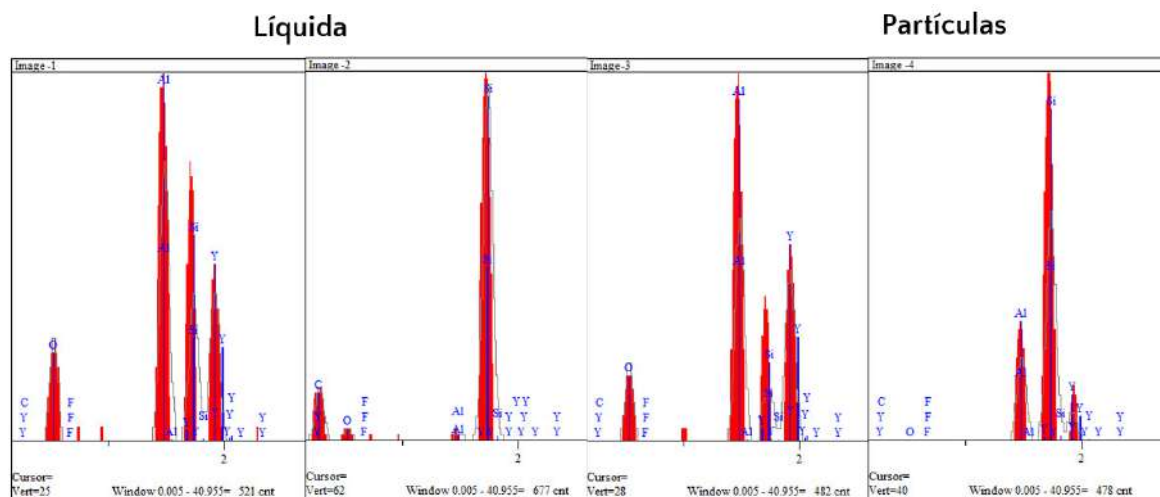


Figura 46 – EDS - Corpo de Prova D3: Líquido e Partículas.

Na composição D3, os elementos químicos Al e Y estão presentes em intensidades consideráveis. Em outras palavras, à medida que se reduz a percentagem de aditivo, no caso o LiF, a formação de espinélio se reduz, mantendo os níveis de alumina e ítria. Como já esperado, o flúor no sistema se volatilizou durante a sinterização.

Acerca da Figura 47 (a), é percebido que corpo de prova D4 apresenta a melhor superfície em relação a D2 e D3. Aquele exibe ínfimo número de trincas e rachaduras. Entretanto, apresenta maior número de poros em relação a D3 como visualizado na Figura 47 (b).

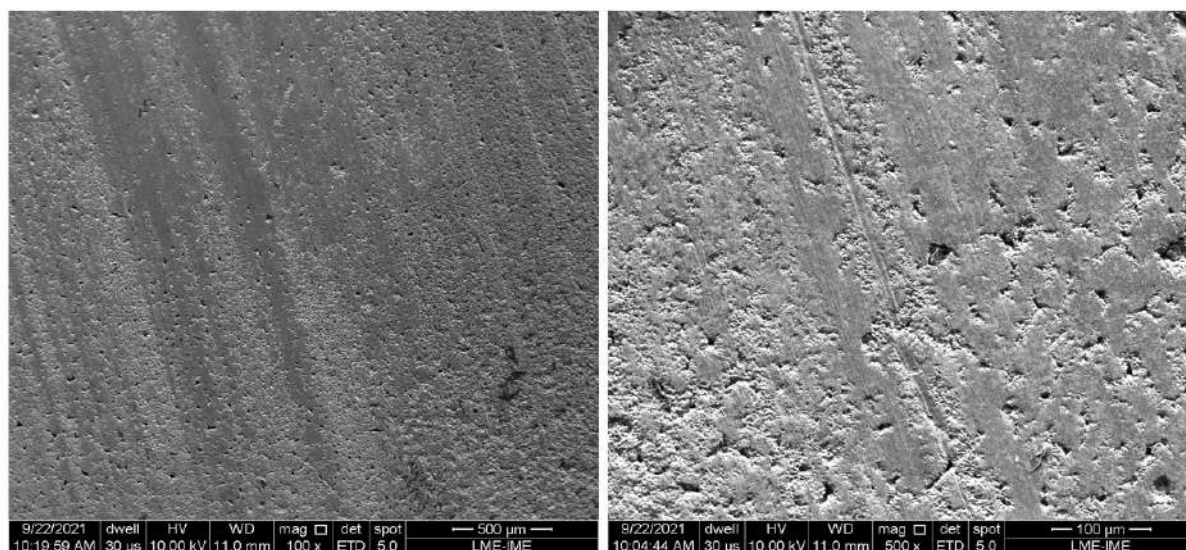


Figura 47 – Corpos de Prova Sinterizados - D4: (a) 100 X; (b) 500X.

As Figuras 48 (a) e (b) demonstram que todo particulado está praticamente envolto de uma fase líquida. Na Figura 48 (b), indicado por setas vermelhas é demonstrando pequenas partículas sólidas circundada pelo líquido solidificado. As partículas do material não foram dissolvidas pelo líquido formado a 1800 °C.

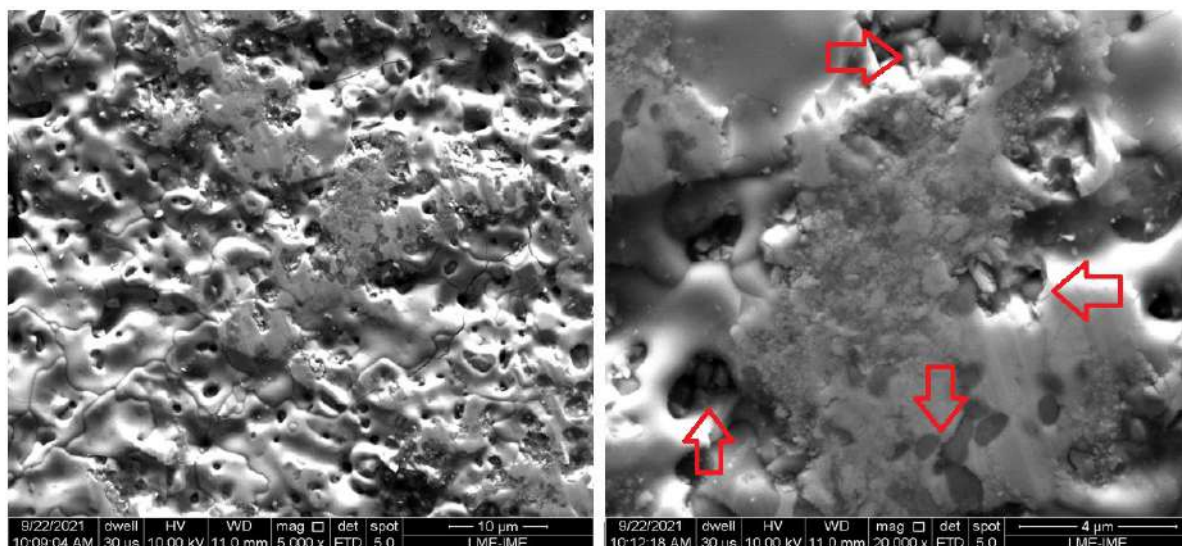


Figura 48 – Corpos de Prova Sinterizados - D4: (a) 5.000X; (b) 20.000X.

Na análise de EDS no corpo de prova D4, percebe-se a manutenção das intensidades dos elementos como a alumina, a ítria e o silício. O carbono, no entanto, não é visualizado com uma elevada taxa. Essa característica é resultado da formação de gases durante a sinterização como proposto por Godoy, Bressiani e Bressiani (2008).

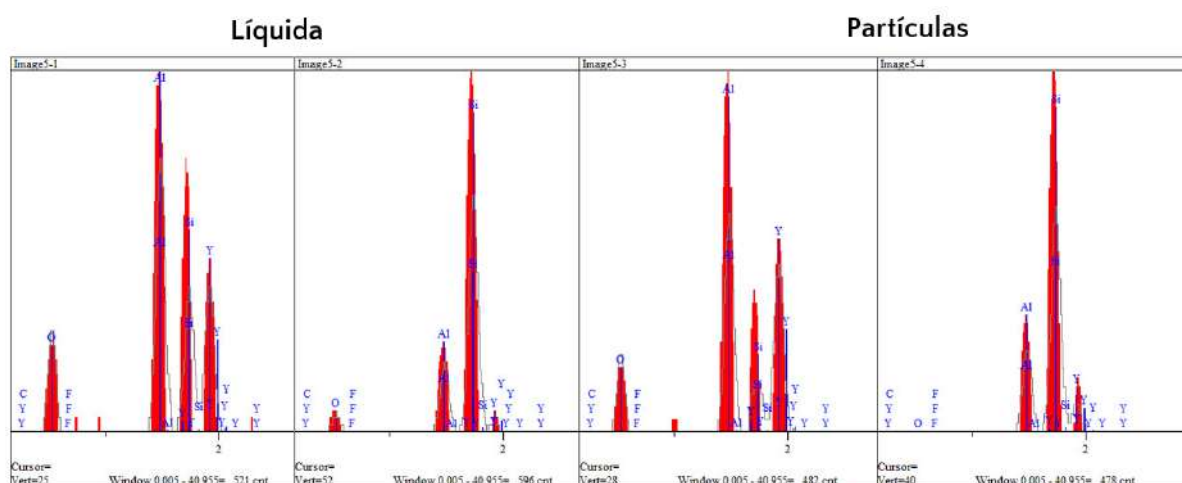


Figura 49 – EDS - Corpo de Prova D4: Líquido e Partículas.

As análises de MEV dos corpos de prova Li-Al-Y proporcionaram um entendimento sobre o comportamento do fluoreto de lítio com os aditivos presentes no próprio pó comercial na redução da temperatura de sinterização. A Figura 50 (a) trata-se, aparentemente, de uma fase líquida solidificada que molhou parcialmente a superfície da alumina e ítria. Portanto, o círculo verde apresenta, além das dispersões das partículas não sinterizadas, grãos arredondados e partículas alongadas.

A Figura 50 (b) demonstra que o LiF se liquefez (seta amarela), molhando as partículas de alumina e a ítria como indicado pela seta verde e vermelha. Dessa forma, conclui-se que o LiF se comportou satisfatoriamente com os óxidos de modo a formar uma fase líquida penetrando e envolvendo todos os pós contidos no sistema.

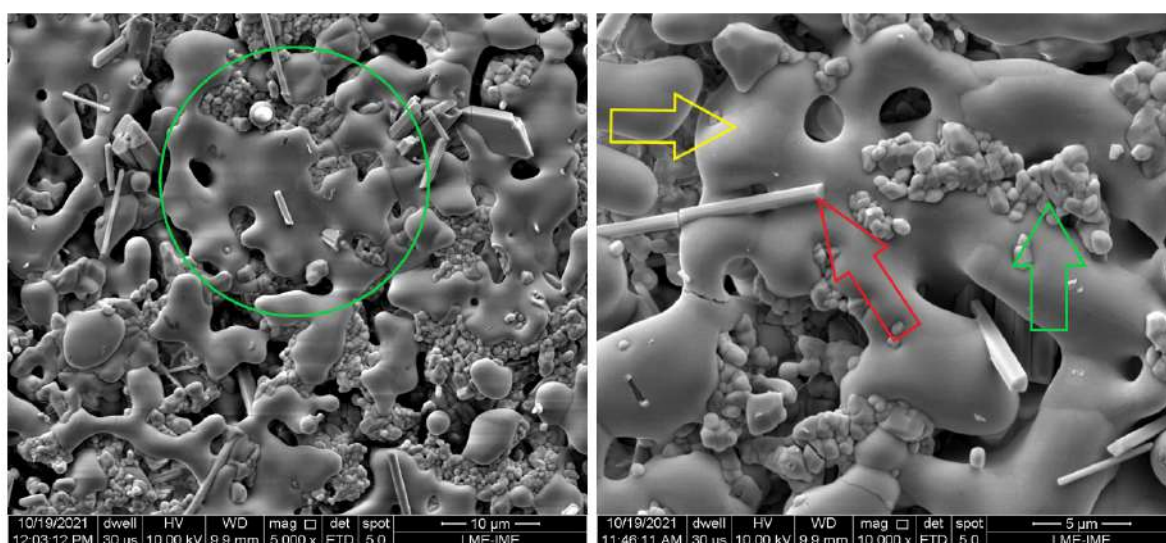


Figura 50 – Corpos de Prova Sinterizados Li-Al-Y: (a) 5.000X; (b) 10.000X.

A partir do EDS do corpo de prova Li-Al-Y, visualizam-se as reações ocorridas no processo de sinterização. Esse sistema de interação dos pós óxidos com o LiF proporciona entender que o LiF promove a volatilização e a formação de espinélio do tipo aluminato de lítio.

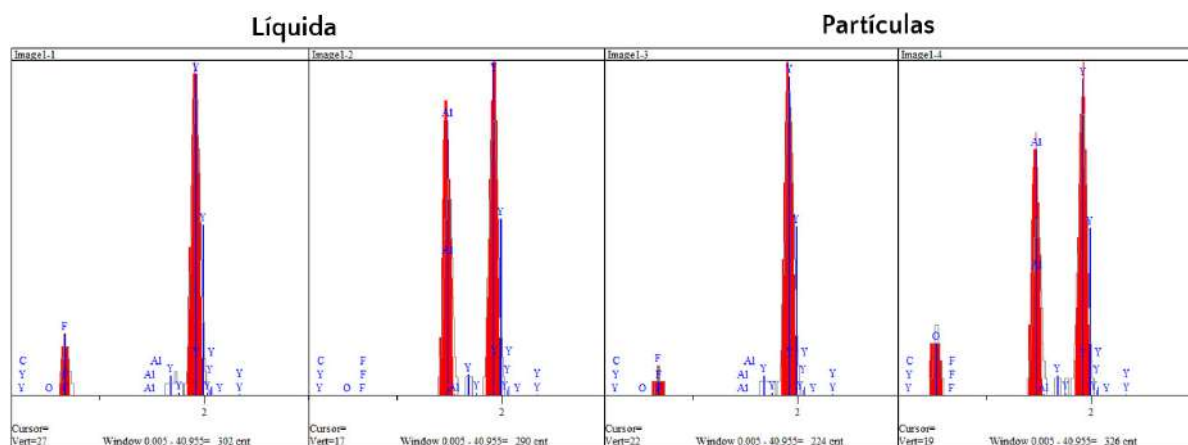


Figura 51 – EDS - Corpo de Prova Li-AL-Y: Líquido e Partículas.

4.4.3 Difração de Raios X

O presente estudo utilizou a quantificação de fases das misturas pós e pastilhas demonstrado na Figura 52 e nas Figura 53 e 54.

Figura 52 observa-se que o difratograma do pó de SiC-2 apresenta dois dos polítipos mais comuns, 6H (α - SiC) e 3C (β - SiC), com a predominância dos picos de 6H. O fornecedor não especifica qual o polítipo SiC está presente no pó. A diferença esperada em D1, D2 e D3 são os percentuais os picos de LiF representados. Tais picos crescem com o aumento do teor de LiF.

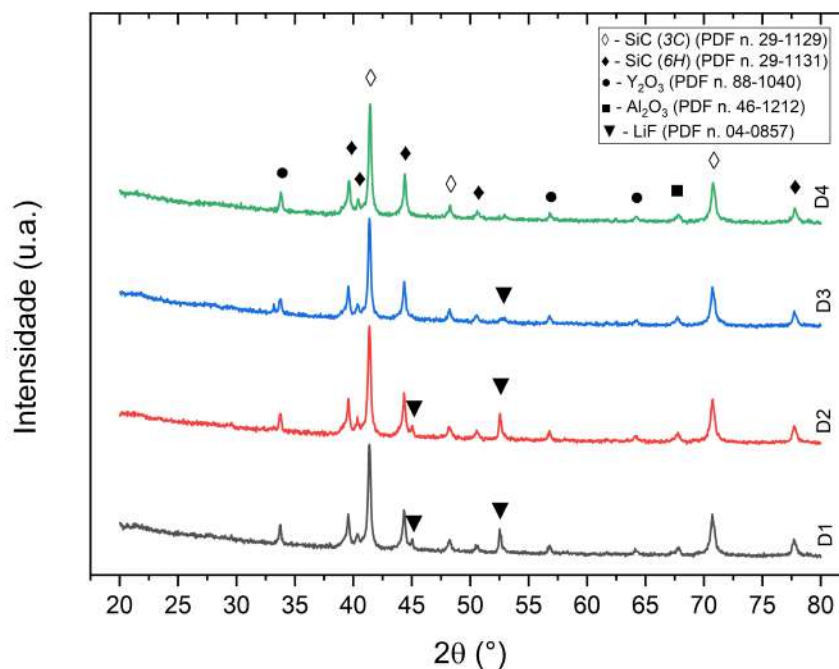


Figura 52 – Difratograma Pós SiC-2: D1, D2, D3, D4.

Na figura 53 é possível observar os difratogramas das pastilhas após a sinterização a 1800 °C. Para todas as percentagens de LiF à largura a meia altura dos picos são mais estreitas do que nas condições iniciais. Tal largura sugere que houve um crescimento de grão característico da etapa de sinterização das cerâmicas. Também é observado a redução significativa dos picos do LiF após sinterização.

A difração dos corpos sinterizados mostrou a formação de $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) (PDF n.33-0040), $YAlO_3$ (YAP) (PDF n.87-1288) e o $Y_4Al_2O_9$ (YAM) (PDF n.83-0935) proveniente do pó SiC-2, o qual carrega alumina e ítria em sua composição. A formação desses compostos indica que a temperatura de sinterização ou tempo de sinterização poderia ser maior. Também visualiza-se a formação do espinélio aluminato de lítio, composto formado na reação de sinterização do LiF com os óxido presente no carbeta de silício. Ademais é encontrado nas pastilhas a presença do carbeta alfa e beta. A formação do aluminato de lítio (Li_5AlO_4) encontrado nos difratogramas de D2 e D3 demonstra que a medida que se reduz a percentagem de LiF melhor é o cerâmico.

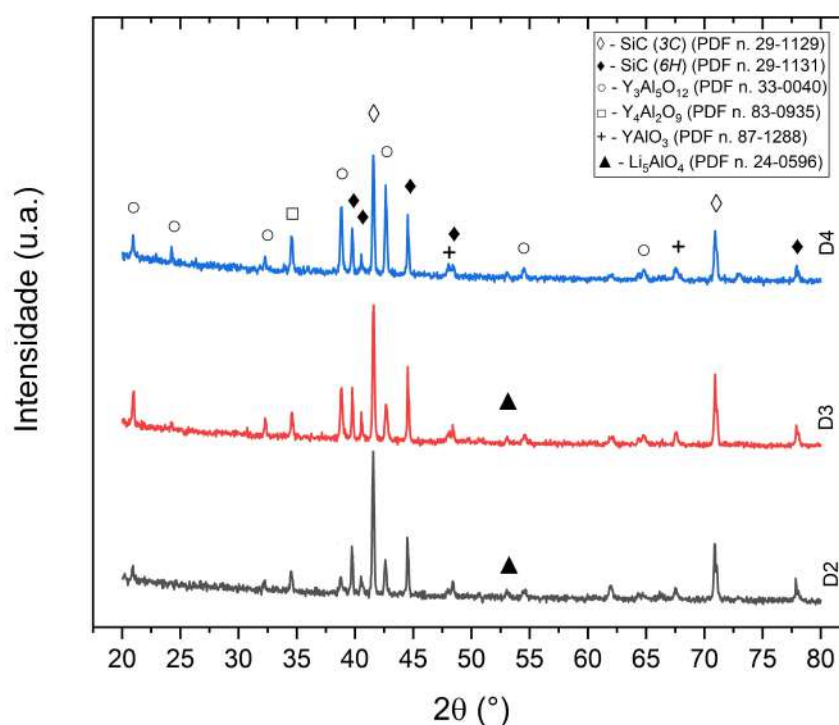


Figura 53 – Difratograma Pastilhas SiC-2: D2, D3, D4.

Na difração de raios X do Li-Al-Y, encontrou-se uma gama de compostos originários da reação da alumina com a ítria, da alumina com o LiF e da ítria com o LiF. A partir do difratograma Li-Al-Y, na Figura 54 compreende-se que o LiF promove a formação de alguns compostos químicos, corroborando com a ideia principal da pesquisa: que o LiF interaja com os pós óxidos reduzindo a temperatura de sinterização e aumentando a densidade do cerâmico.

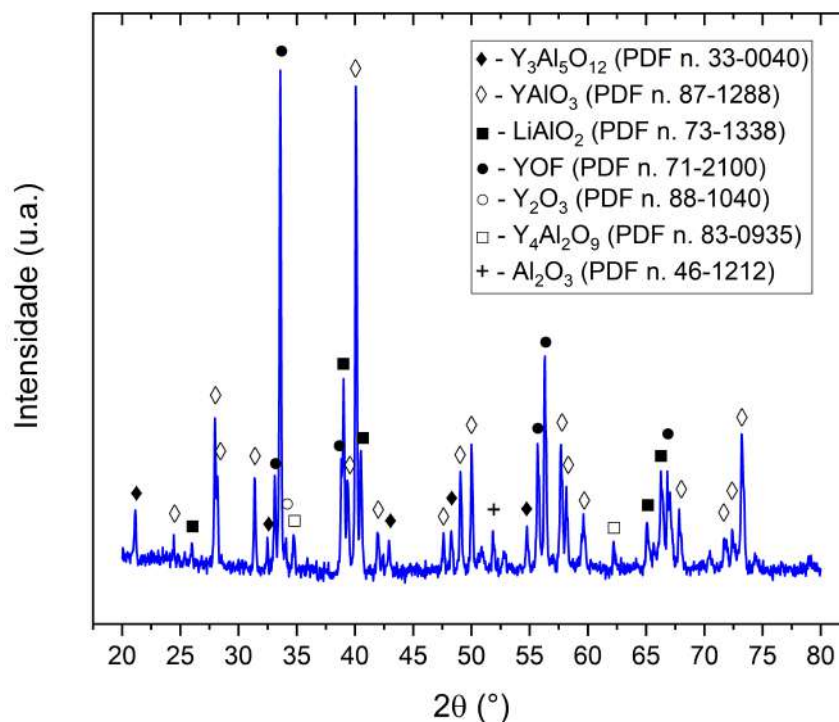


Figura 54 – Difratoograma Pastilha Li-Al-Y.

Pode se observar na Figura 54 acima que os picos de maior intensidade estão associados as fases YOF (PDF n. 71-2100) e YAIO₃ (PDF n. 88-1040). Também foi possível identificar outras fases da reação da alumina e ítria YAG e YAM. Bem como picos associados ao aluminato de lítio (LiAlO₂) (PDF n. 73-1338).

Como não identificado elementos químicos em sua forma pura é entendido que os todos os componentes aplicados na sinterização são reativos. Logo, diante a diversidade de compostos e espinélios formados, entende-se que o LiF proporciona uma boa sinterabilidade do SiC aditivado com pós óxidos, melhorando a reatividade dos compostos na faixa de temperatura trabalhada.

4.5 Caracterização das Propriedades Físicas

Após a prensagem, foi criado um banco de dados com cada mistura, reunindo as principais características. Os parâmetros trabalhados nos corpos verdes e sinterizados foram as massas, as alturas e as densidades, obtendo-se as médias aritméticas e o desvio padrão.

4.5.1 Perda de Massa e Retração

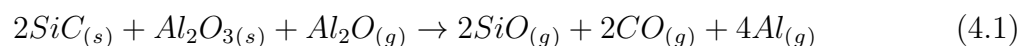
Em análise dos valores das médias das perdas de massa, os valores obtidos concordam com a ANOVA como demonstrado na Tabela 12, visto que os valores de p estão acima de 0,05 e os valores de $F_{calculado}$ encontram-se menores que $F_{crítico}$. Com os resultados

concordantes com a análise ANOVA, nota-se que, quanto menor a percentagem do aditivo, menor será a perda de massa.

Tabela 12 – Perda de Massa

Composição	Média (%)	Valor - p	$F_{calc} < F_{critico}$
D2	29,100 ± 1,700	0,374	1,274 < 6,944
D3	20,100 ± 1,400		
D4	19,000 ± 1,200		

A partir da comparação entre D2 e D4, pode-se afirmar que D2 apresentou uma perda excessiva de massa, pois os constituintes óxidos do SiC-2 com o LiF se volatizaram ou formaram outros componentes. Essa afirmação é baseada no estudo de Lima e Louro (2006), os quais verificaram que se obteve uma elevada perda de massa, e por consequência, uma perda na densificação. O fato ocorre devido ao gradiente de temperatura favorecer a reação geral de vaporização proposta pela Equação 4.1 de Baud et al. (2003):



Conforme Baud et al. (2003), as principais fases gasosas são formadas durante a sinterização acima de 1.600 °C estão o $Al_{(g)}$, $Al_2O_{(g)}$, $SiO_{(g)}$ e $CO_{(g)}$. Lima e Louro (2006) comentam que $Y_{(s)}$ e $YO_{(s)}$ estão presentes em pequenas quantidades e diminuem sua formação quando Y_2O_3 interage com Al_2O_3 .

Percebe-se que, além da perda de massa dos óxidos contidos no SiC-2, o grau da perda de massa está ligada à percentagem do LiF adicionada. Villalobos, Sanghera e Aggarwal (2005) comentam que, durante a sinterização em temperaturas elevadas com a presença de alumina, ocorre a formação do espinélio $LiAl_2O$ (aluminato de lítio) e a volatização do flúor.

Analisando a composição D3, percebe-se que sua perda de massa está próxima a D4. Esta proximidade está ligada a massa de 0,1 % em peso de LiF adicionada. Como já discutido anteriormente, o LiF decompõe formando um espinélio. Devido à percentagem ser próxima de zero, a perda de massa torna-se próxima à composição isenta de LiF.

Em relação à análise individual ao resultado de D4, compreende-se que o valor da perda de massa condiz com as informações do fabricante assim como a literatura discutida. O Datasheet do pó SiC-2 apresenta uma perda de massa de 19,0 %, logo, o valor encontrado na pesquisa está equiparado ao do fabricante. A partir da análise dos resultados da perda de massa, infere-se que a retração dos corpos de prova estão diretamente proporcionais à perda de massa.

Verificando na literatura a respeito a perda de massa, a retração por consequência varia conforme o aumento de aditivo como identificado na Tabela 13. A partir do aumento

Tabela 13 – Retração dos Corpos de Prova

Composição	Média (%)	Valor - p	$F_{calc} < F_{critico}$
D2	45,360 ± 1,200	0,770	0,269 < 6,321
D3	31,720 ± 1,700		
D4	29,485 ± 1,250		

da percentagem de aditivo, ocorre o aumento da retração. Logo, conclui-se que os melhores resultados de perda de massa e retração encontram-se entre 0,0 a 0,1 % peso de LiF.

4.5.2 Densidades Geométrica dos Corpos Sinterizados

Como já discutido na subseção 4.4.1, as médias das densidades obtidas concordam com a ANOVA como demonstrado na Tabela 14, pois os valores de p estão acima de 0,05, assim como os valores de $F_{calculado}$ encontram-se menores que $F_{critico}$.

Tabela 14 – Análise ANOVA - Densidades dos Corpos Sinterizado

Composição	Valor - p	$F_{calc} < F_{critico}$
Corpos Sinterizados	0,400	0,325 < 6,212

A Tabela 15 relaciona a densidade dos corpos sinterizados com a densidade teórica do SiC. Observando a amostra D2, é possível perceber-se que sua densidade relativa é 57,94 %, D3 58,79 % e D4, sem a presença de LiF, apresenta densidade relativa de 64,05 %.

Tabela 15 – Densidade Relativa

Composição	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
D2	1,860 ± 0,056	57,94 ± 0,056
D3	1,887 ± 0,013	58,79 ± 0,013
D4	2,056 ± 0,080	64,05 ± 0,080

Como a composição D4 apresenta uma densidade de 2,056 g/cm³, percebe-se que o valor está abaixo da densidade dos SiC, ou seja, abaixo de 3,21 g/cm³. Conclui-se que os componentes óxidos do SiC-2 com o fluoreto de lítio se volatizaram ou formaram outros componentes. Essa afirmação é fundamentada no estudo de Lima e Louro (2006), Villalobos, Sanghera e Aggarwal (2005), Baud et al. (2003) discutidas no item 4.5.1.

Os autores Santos e Costa (2006) comentam que o principal problema na sinterização do SiC na presença de alumina e ítria é que esses óxidos metálicos têm ativa interação química em temperaturas próximas da sinterização do SiC. Essa ativação provoca uma variedade de reações de oxidação entre SiC e óxidos metálicos que resulta na formação de várias espécies gasosas e, deste modo, leva à severa perda de massa e, sobretudo, à variação da composição durante a sinterização. Com a formação de óxidos voláteis, ocorre o surgimento de silício remanescente. Pagano et al. (2009) cita que o aumento

da concentração de silício provoca um acréscimo na porosidade, inibindo ainda mais o processo de adensamento.

Portanto, os resultados obtidos na sinterização do SiC com LiF somada aos óxidos presentes concordam com a literatura, permitindo-se afirmar que, com o aumento da temperatura de sinterização é obtida uma elevada perda de massa, uma maior retração e, por consequência, uma perda na densificação. Assim, à medida que se aumenta a percentagem de LiF, ocorre a redução na densidade, ou seja, quanto menos aditivo adicionado, a densidade da mistura se aproxima da densidade teórica do SiC.

4.5.3 Densidade e Porosidade Aparente

Os resultados da porosidade e da densidade aparente pelo método de Arquimedes, são das amostras D2, D3 e D4. Os valores obtidos na Tabela 16 e Tabela 17 concordam com a ANOVA, pois os valores de p estão acima de 0,05, assim como os valores de $F_{calculado}$ encontram-se menores que $F_{crítico}$.

Tabela 16 – Porosidade Aparente

Composição	Média (%)	Valor - p	$F_{calc} < F_{crítico}$
D2	17,410 ± 1,210		
D3	6,120 ± 0,340	0,179	2,72 < 6,414
D4	1,620 ± 0,290		

Diante do exposto, a amostra D4 foi a que apresentou a melhor média. Conforme a literatura, durante o processo de sinterização, as alterações no volume de uma partícula resultam no movimento da superfície e dos contornos de grãos e partículas maiores crescem à custa das partículas menores (WAKAI et al., 2005). Assim como discutido, a formação dos gases provenientes da reação do SiC com os óxidos proporciona a formação dos poros. entretanto, nas reações ocorridas em D4, provavelmente os poros se dispersaram de forma uniforme condicionando o número mínimo, satisfazendo a expectativa do estudo.

Os resultados da sinterização das amostras com diferentes adições de LiF revelaram alta porosidade. Conforme a Tabela 16, quanto maior a porcentagem de LiF, maior porosidade obtida. Esta porosidade está ligada à presença do LiF como também à formação de espinélios e à liberação de gases. Essa porosidade lograda é destacada por Lopes, Gomes et al. (2018). Os autores ressaltam que, em temperaturas acima de 1.600 °C, ocorrem alterações no volume das partículas e uma alta porosidade é verificada. Logo, com a temperatura aplicada durante a sinterização alinhada a todas as variáveis discutidas, como a formação de novas fases, a volatilização do flúor e a reação dos óxidos, entende-se que a faixa de melhor porosidade encontra-se entre 0,0 a 0,1 % em peso.

A Tabela 17 demonstra os valores de D2, D3 e D4. Observando D4 primeiramente, percebe-se que sua densidade aparente se aproxima da densidade teórica do SiC, ou seja,

3,21 g/cm³. Os valores de D2 e D3 mais uma vez concordam com a literatura, isto é, com o aumento do LiF, maior perda de massa, maior retração, maior porosidade e menor a densidade.

Tabela 17 – Densidade Aparente

Composição	Média (%)	Densidade Relativa (%)	Valor - p	$F_{calc} < F_{crítico}$
D2	2,450 ± 0,032	76,32	0,265	1,881 < 5,144
D3	2,613 ± 0,046	81,40		
D4	3,010 ± 0,196	93,77		

Contudo, entende-se que para uma melhor densificação do SiC-2 com aditivo, torna-se necessário reduzir o teor de LiF, abaixar a temperatura e aumentar o tempo de sinterização. Com isso, admite-se que todos os gases sejam liberados e que os grãos se reorganizem, preenchendo os vazios, o que levará a uma menor perda de massa, resultando em um cerâmico de boa densidade utilizando uma menor temperatura de sinterização.

4.5.4 Dureza Vickers e Knoop

No ensaio de dureza, realizou-se dez (10) indentações com a carga de 0,5 Kg (4,90 N), visto que cargas acima não foram adequadas por produzirem fragmentação e trincamento excessivos. Os valores de microdureza Vickers e Knoop, estão descritos na Tabela 18 e Tabela 19.

A partir dessas médias é possível dar seguimento ao estudo, pois os valores estão conforme proposto pelo método estatístico ANOVA. As diferentes concentrações de fluoreto de lítio em D2 e D3 resultaram em valores de dureza inferiores ao D4 sem adições de LiF. Este fato corrobora com a literatura, visto que a fração relativa das fases presentes tem influência direta nas propriedades mecânicas.

Tabela 18 – Dureza Vickers

Composição	Vickers (GPa)	Valor - p	$F_{calc} < F_{crítico}$
D2	10,170 ± 0,324	0,098	1,824 < 3,840
D3	10,370 ± 0,206		
D4	14,510 ± 0,883		

Como já destacado no item anterior, as formações de novas fases e a liberação de gases, por exemplo, proporcionam uma porção de silício residual, prejudicando a dureza do material. Para Gonçalves (2017), a dureza Vickers do SiC encontra-se entre 20 a 30 GPa, porém, conforme os componentes óxidos se decompõem, formando outras fases, ocorre o acúmulo do silício residual. Para Yuan et al. (2014), o silício residual do processo de sinterização prejudica as propriedades mecânicas por ser menos duro que o carbono.

Conforme a Tabela 18, observa-se que, com o aumento da concentração do LiF, ocorre a redução da dureza. Este fato provavelmente está ligado à reação de perda de massa imposta por Baud et al. (2003) somada à formação do espinélio LiAl_2O , que consequentemente leva ao aumento do silício residual e à diminuição da dureza do cerâmico.

A Tabela 19 apresenta os dados obtidos no ensaio de dureza Knoop nos corpos de prova D2, D3 e D4. No ensaio de dureza Knoop, foram obtidos valores fora dos padrões do carbetto de silício. Para amostras de SiC é encontrado durezas Knoop entre 25 - 30 GPa como indicado na Tabela 1. Entretanto, as durezas das amostras ultrapassaram por consequência da elevada porção de poros contidos.

Tabela 19 – Dureza Knoop

Composição	Knoop (GPa)	Valor - p	$F_{calc} < F_{critico}$
D2	$59,600 \pm 1,292$		
D3	$57,500 \pm 1,180$	0,659	$0,624 < 3,837$
D4	$54,260 \pm 1,151$		

Como já discutido a volatização dos gases gerados que proporciona a formação de porosidade. Tal porosidade impede a efetiva penetração do indentador no momento do ensaio. Durante a indentação ocorre o fenômeno ISE além do indentador atingir os poros indicando um falso resultado. Logo, com a formação as reações ocorrida na sinterização, à medida que se aumenta o LiF, proporcionalmente aumenta-se a porosidade e indica uma incerta dureza Knoop.

4.5.5 Ensaio de Tenacidade à Fratura

Para o ensaio de tenacidade, os corpos utilizados foram embutidos com resina acrílica, lixada e polida, com o intuito de tornar a sua superfície lisa e perpendicular ao penetrador, como apresentado na Figura 56.

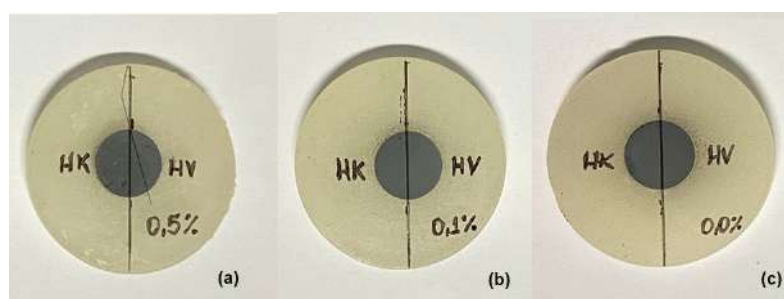


Figura 55 – Corpos de Prova Embutidos.

Entretanto, as amostras possuíam porosidade acima do ideal para a utilização do método da indentação como mostrado no Tópico 4.4.2. A partir da Figura 56, não foi

possível visualizar as trincas radiais bem definidas, apenas as diagonais do indentador. Portanto, tornou-se inviável o cálculo correto do valor de K_{Ic} para a amostra pretendida.

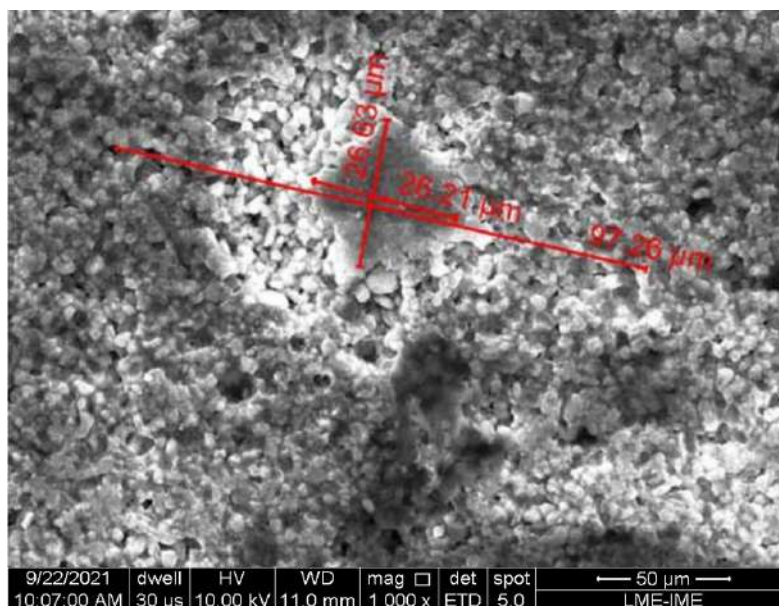


Figura 56 – Indentação Vickers.

O método de medida de tenacidade requer uma superfície satisfatoriamente polida e um material sem porosidade excessiva. Entretanto, os corpos de prova não apresentaram uma superfície com baixa porosidade, nem de um polimento adequado. Logo, a formação de trincas radiais indispensáveis para a aplicação da técnica por indentação não foram formadas durante o processo.

4.5.6 Ensaio de Resistência à Flexão Biaxial

Para o sistema SiC-LiF testado neste estudo, as diferentes composições apresentaram os seguintes dados após o ensaio de resistência à flexão conforme a Tabela 21. A Figura 57 demonstra os corpos de prova após o ensaio. As tensões máximas de cada composição foram calculadas utilizando o coeficiente de poisson de 0,25, a média das espessuras e dos raios em mm.

Silva et al. (2014) destaca que a resistência à flexão biaxial do SiC encontra-se em uma faixa de 260 a 612 Mpa. Na Tabela 20, nota-se que a resistência das composições D3 e D4 estão na faixa pré estabelecida pela literatura. Entretanto, à medida que se adicionou LiF, houve a redução da resistência como apresentado por D2.

Além da influência do aditivo fluoreto de lítio, Gualberto et al. (2019) em seu estudo com nióbia (Nb_2O_5) nas proporções de 5, 10 e 15 %, afirma que à medida que houve o aumento da nióbia, decorreu o decaimento da resistência biaxial da cerâmica. A partir da afirmação do autor em inferência ao estudo vigente, torna-se possível entender



Figura 57 – Pastilhas Fraturadas.

Tabela 20 – Resistência Biaxial

Composição	Resistência (GPa)	Valor - p	$F_{calc} < F_{critico}$
D2	$143,9 \pm 4,714$		
D3	$258,9 \pm 5,561$	0,266	$1,383 < 2,456$
D4	$308,6 \pm 6,650$		

que o valor da resistência biaxial em D2 é estritamente ligada à condição de adição de fluoreto de lítio no SiC em presença dos pós óxidos.

Assim como relatado na subseção 4.5.1 e diante de toda literatura discutida, os corpos de prova para o ensaio de flexão também sofreram consequências da perda de massa.

Tabela 21 – Espessura das Pastilhas

Composição	Média (mm)	Valor - p	$F_{calc} < F_{critico}$
D2	$0,957 \pm 0,109$		
D3	$0,960 \pm 0,106$	0,439	$0,116 < 4,943$
D4	$0,979 \pm 0,056$		

Com todas as análises realizadas embasadas na literatura, os resultados apresentados por D2, D3 e D4 estão ligados à presença do aditivo. Gualberto et al. (2019) comenta que, à medida que se adiciona aditivo, haverá uma redução abrupta na resistência. Logo, à medida que se adiciona LiF, a resistência tende a se tornar cada vez menor.

5 CONCLUSÕES

- (i) O fluoreto de lítio mostrou afinidade direta com o carbetto de silício na formação da fase líquida em temperaturas abaixo da sinterização convencional.
- (ii) O SiC-1 e SiC-2 indicaram afinidade a menores concentrações de LiF. Entretanto, o Sistema SiC-2 - LiF se mostrou mais eficaz em relação ao sistema SiC-1 - LiF.
- (iii) Os óxidos presentes no SiC-2 mostraram boa sinterização com menores percentagens de LiF.
- (iv) O LiF se mostrou eficiente na formação da fase líquida com os pós óxidos em temperaturas abaixo da convencional.
- (v) A presença de LiF em contato com pós óxidos resulta na formação de espinélios durante a sinterização.
- (vi) Com o aumento da % em peso de LiF, houve crescimento tanto da perda de massa quanto da retração dos corpos de prova.
- (vii) A densidade das amostras foi sucessivamente reduzida com o percentual em peso de LiF.
- (viii) A porosidade dos corpos de prova apresentou crescimento com a adição de fluoreto de lítio.
- (ix) A adição de LiF reduziu os valores encontrados para a dureza Vickers.
- (x) As proporções de LiF utilizadas possivelmente não proporcionam ao cerâmico condições de obter resultados de tenacidade à fratura.
- (xi) Percentagens iguais ou superiores de 0,5 % de LiF proporcionam baixa resistência biaxial.
- (xii) A composição com 0,5 % de LiF não se mostrou eficiente em nenhum teste submetido, apresentando alta perda de massa e alta porosidade, bem como baixa densidade geométrica e aparente.
- (xiii) Composições maiores de 0,1 % de peso em LiF, submetidas a temperaturas acima de 1.680 °C, sofrem maior perda de massa devido à formação de gases e à volatilização do flúor.
- (xiv) Os melhores resultados obtidos foram encontrados no corpo de prova D3 com 0,1 % de LiF.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- (i) Avaliar outras condições de sinterização com aditivação entre 0,1; 0,05 e 0,01 % em peso de fluoreto de Lítio, reduzindo a temperatura e aumentando o tempo de patamar.
- (ii) Sinterizar os corpos de prova utilizando leito de pós com as mesmas composições para reduzir a perda de massa.
- (iii) Realizar testes balísticos para verificar o seu comportamento em aplicações balísticas com e sem aramida.
- (iv) Estabelecer novos patamares extras no decorrer do aquecimento, na tentativa de auxiliar que o LiF penetre nos vazios com a formação da fase líquida em baixa temperatura.
- (v) Realizar cargas mais elevadas para dureza Vickers — em caso de êxito na redução da porosidade — para permitir a abertura de trincas e conseqüentemente a medição da tenacidade à fratura.

REFERÊNCIAS

- ABCERAM. *INFORMAÇÕES TÉCNICAS*. São Paulo - SP: Dezembro, 2019. 12 p. Disponível em: <<http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>>.
- ABREU, G. da S.; SKURY, A. L. D. Um recorte sobre a tecnologia de sinterização por plasma pulsado (sps). *Exatas & Engenharias*, Institutos Superiores de Ensino do Censa, v. 5, n. 11, 2015.
- AIGUEPERSE, J. et al. Fluorine compounds, inorganic. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley Online Library, 2000.
- BARSOUM, M. W. *Fundamentals of Ceramics, Institute of Physics - IOP Publishing Ltd.* 2. ed. Bristol, UK ; Philadelphia, PA: Janeiro de 2003, 2003.
- BAUD, S. et al. High temperature sintering of sic with oxide additives: I. analysis in the sic-al₂o₃ and sic-al₂o₃-y₂o₃ systems. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 1–8, 2003.
- BELTRÃO, M. S. S. *Avaliação dos Parâmetros Morfométricos de Cerâmicas Celulares Obtidas a Partir de Polímeros Organometálicos*. 120 p. Tese (Doutorado - Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2011.
- BRISTOT, V. M. et al. Estudo para utilização de prensagem uniaxial de ação simples para compactação de corpos moedores utilizada na indústria de placas de revestimentos cerâmicos. *Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecánica*, Universidad Nacional de Educacion a Distancia (UNED), v. 18, n. 1, p. 47, 2014.
- CARVALHO, M. de et al. Sinterização normal de carbetto de silício ativado com carbonato de ítrio e terras raras. *Anais do 44^o Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Paulo, SP, 2000.
- COBLE, R. L. Sintering crystalline solids. i. intermediate and final state diffusion models. *Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 5, p. 787–792, 1961a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1736107>>.
- COLOMBO, P. et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 93, n. 7, p. 1805–1837, 2010.
- COOPER, O. et al. Toward label-free biosensing with silicon carbide: a review. *Ieee Access*, IEEE, v. 4, p. 477–497, 2016.
- DAVARI, S. A.; MUKHERJEE, D. Kinetic monte carlo simulation for homogeneous nucleation of metal nanoparticles during vapor phase synthesis. *AIChE Journal*, v. 64, n. 1, p. 18–28, 24 July 2017. <https://doi.org/10.1002/aic.15887>.
- DAYANE, T.; WILLIAM, M. Verificação do ângulo de contato e da tensão interfacial na superfície de liga de titânio. SLABO, 2017.

FERREIRA, L. M. V. *Revestimentos hidrofóbicos*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, 2013.

FIVEN. *SIKA® Sintex 10C/ 13 / 13C/ 15 / 15C / 25 - Product Information*. 2020. <<https://www.fiven.com/products/sikar-technical/>>. Acessado em 18/09/2020.

GERMAN, R. M. *Sintering Theory and Practice*. 1. ed. The Pennsylvania State University - United States: John Wiley Sons, INC, 1996. 568 p.

GIBERTONI, C. et al. Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 51, n. 320, p. 331–335, 2005.

GOBAIN, S. *Hexoloy® S.A - carbeto de silício sinterizado*. 2022. Disponível em: <<https://www.ceramicsrefractories.saint-gobain.com>>.

GODOY, A.; BRESSIANI, J.; BRESSIANI, A. Cerâmicas à base de sic: Al₂O₃: Y₂O₃ com adição de polímeros precursores. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 54, n. 329, p. 110–119, 2008.

GONÇALVES, D. A. C. *Estudo do Processamento e Comportamento Balístico do SiC Nanométrico com Adição de Al₂O₃ E Y₂O₃*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2017. 120 p. Janeiro de 2017.

GUALBERTO, H. R. et al. Influência das variáveis de sinterização nas propriedades mecânicas e elétricas de vitrocerâmicas produzidas a partir de pó de vidro reciclado e adição de nióbia. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2019.

GUPTA, G. S. et al. Heat-transfer model for the acheson process. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 32A, n. 6, p. 1301–1308, June 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11661-001-0220-9>>.

HWANG, M. et al. High and room temperature mechanical evaluation of SiC ceramics with alumina and rare earth oxides additions. v. 591, p. 593–597, 2008.

IRIKURA, S. et al. Análise microestrutural de uma junta soldada-microdureza e fração volumétrica. In: *Anais do 17º CBECIMat-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil*. [S.l.: s.n.], 2006. p. 5036.

IZHEVSKYI, V. A. et al. Review article: Silicon carbide. structure, properties and processing. *Cerâmicas*, São Paulo - SP, v. 46, n. 297, Jan./Feb./Mar. 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0366-69132000000100002>>.

JESUS, P. R. R. Mestrado em Ciências dos Materiais, *Efeitos Da Adição Do Fluoreto De Lítio Na Densificação Da Alumina Aditivada Com 4% Em Peso De Nióbia*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2016. 129 p. 29 de Janeiro de 2016.

KANG, S.-J. L. *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. [S.l.]: Elsevier, 2004.

KELLNER, E.; AKUTSU, J.; REIS, L. F. R. Avaliação da rugosidade relativa dos tubos de pvc com vistas ao dimensionamento das redes de distribuição de água. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, SciELO Brasil, v. 21, n. 2, p. 347–355, 2016.

LAZGHAB, M. et al. Wettability assessment of finely divided solids. *Powder technology*, Elsevier, v. 157, n. 1-3, p. 79–91, 2005.

- LEE, W. E.; RAINFORTH, M. *Ceramic microstructures: property control by processing*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1994.
- LIANG, K.; ORANGE, G.; FANTOZZI, G. Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 25, n. 1, p. 207–214, 1990.
- LIMA, E. de S. Comportamento mecânico do sic aditivado com Al_2O_3 e Y_2O_3 produzidos pela síntese por combustão autossustentável à alta temperatura. *Tecnol. Metal. Mater. Miner. Especial ABM Week 2018*, São Paulo - SP, v. 15, n. 2, p. 96–102, abril/junho 2018.
- LIMA, E. S.; LOURO, L. H. Sinterização do sic com adição do composto Al_2O_3 e Y_2O_3 . *Rio de Janeiro: IME*, 2006.
- LIMA, E. S. A. et al. Produção de carbetos de silício por SHS. *Revista Militar de Ciência e tecnologia*, XIV, p. 19–25, 1997.
- LIMA, T. C. F.; TENÓRIO, J. A. S. Utilização de matéria-prima aglomerada na produção de carbeto de silício em escala-piloto. *Rev. Esc. Minas*, Ouro Preto - MG, v. 64, n. 3, p. 341–345, Jul/Set 2018.
- LOPES, C. C.; GOMES, A. V. et al. Efeito da adição de fluoreto de lítio na sinterização da alumina e óxido de magnésio. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, v. 35, n. 2, p. 3–6, 2018.
- LUIZ, A. et al. Sinterização de cerâmicas técnicas no estado sólido e assistida por fase líquida. *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP*, p. 01–20, 01 2006.
- MARINS, E. M. Otimização e caracterização microestrutural de cerâmicas de carbetos de silício obtidas com material nacional para uso em blindagem balística. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2008.
- MATOVIĆ, B.; YANO, T. *Handbook of Advanced Ceramics: Chapter 3.1. Silicon Carbide and Other Carbides: From Stars to the Advanced Ceramics*. [S.l.]: Elsevier Inc. Chapters, 2013.
- MATTOS, Á. C. H. d. Determinação da molhabilidade de materiais particulados na indústria alimentícia. *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2012.
- MOLISANI, A. L.; YOSHIMURA, H. N.; GOLDENSTEIN, H. Sinterização de cerâmicas técnicas no estado sólido e assistida por fase líquida. *Associação Brasileira de Cerâmica*, São Paulo - SP, v. 50, n. 1, p. 1–20, Janeiro 2014.
- MORAIS, T. L. M. Inteligência competitiva aplicada a tecnologias do carbetos de silício para o setor de abrasivos. *Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica - 22 a 25 de maio*, Blumenau, SC, p. 1–12, 2006.
- MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; JÚNIOR, M. C. As matérias-primas cerâmicas. parte i: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 2, p. 28–39, 2001.
- NASSAU, K. Synthetic moissanite: a new man-made jewel. *Current Science*, v. 79, n. 11, p. 1572–1577, Dec 2000.

- NASTIC, A. et al. Instrumented and vickers indentation for the characterization of stiffness, hardness and toughness of zirconia toughened Al_2O_3 and SiC sic armor. *Journal of Materials Science & Technology*, Elsevier, v. 31, n. 8, p. 773–783, 2015.
- NIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced palmqvist crack in ceramics. *Journal of materials science letters*, Kluwer Academic Publishers, v. 2, n. 5, p. 221–223, 1983.
- OIKAWA, M. H. et al. Cerâmicas avançadas no processo de retificação cilíndrica externa de mergulho com rebolos diamantados com a técnica da mínima quantidade de lubrificação e refrigeração otimizada. *Cerâmica*, São Paulo, v. 0, n. 57, p. 263–273, 2011.
- OLIVEIRA, A. P. N. de. *Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos*. 2. ed. Florianópolis - SC: Editora da UFSC, 2015. 124 p.
- ORTIZ, A. L. et al. The prolific polytypism of silicon carbide. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 46, n. 1, p. 242–247, 2013.
- PAGANO, J. et al. Effects of additives on the sintering of UO_2 , Gd_2O_3 nuclear fuel. *Faculdade de Engenharia Química*, 2009.
- PATIL, K.; KINGSLEY, J. Novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. *Materials Letter*, v. 6, n. 11–12, p. 427–432, Jane 1988.
- PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; EKAMBARAM, S. Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 2, n. 2, p. 158–165, April 2003.
- PEREIRA, M. G. dos S.; NETO, C. A. da C. Evaluation of flexure strength of SiC degraded in acid and base media. *International Conference on Advanced Materials - 2009*, Rio de Janeiro - RJ, v. 0, n. 0, p. 0, Janeiro 2009.
- RAHAMAN, M. N. *Sintering of ceramics*. 1. ed. [S.l.]: CRC press, Engineering Technology, Physical Sciences, 2007.
- RAMESH, P. et al. Fabrication and characterization of a piezoelectric gallium nitride switch for optical mems applications. *Smart materials and Structures*, IOP Publishing, v. 21, n. 9, p. 094003, 2012.
- RAO, N. et al. Hypersonic plasma particle deposition of nanostructured silicon and silicon carbide. *Journal of Aerosol Science*, v. 29, n. 5, p. 707 – 720, 1998. ISSN 0021-8502.
- REED, J. S. *Principles of ceramics processing*. 2. ed. New York - Wiley-Interscience: 1 de janeiro, 1995. 688 p.
- REIS, R. M. C. V. et al. Avaliação de modelos de sinterização por fluxo viscoso e determinação da taxa de crescimento de cristais e fração cristalizada em vidros. Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- RICHERSON, D. W.; LEE, W. E. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. [S.l.]: CRC press, 2018.
- SALEIRO, G. T. Sinterização de SiC com aditivos produzidos por SHS. *Tecnol. Metal. Mater. Miner. Especial ABM Week 2017*, São Paulo - SP, p. 156, 2017.

- SALEIRO, G. T. et al. Comportamento mecânico do SiC aditivado com Al_2O_3 e Y_2O_3 produzidos pela síntese por combustão autossustentável à alta temperatura. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, ABM-Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 15, n. 2, p. 96–102, 2018.
- SANTANA, J. G. A. Desenvolvimento de cerâmicas multicamadas de carbetos de silício destinadas a aplicações térmicas. *6º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação*, Caxias do Sul, RS, 2011.
- SANTOS, J. L. dos et al. Mechanical properties and ballistic behavior of LiF- Al_2O_3 –4% Nb_2O_5 ceramics. *Journal of materials research and technology*, Elsevier, v. 7, n. 4, p. 592–597, 2018.
- SANTOS, M. dos; COSTA, C. Efeito da zircônia na sinterização de SiC com adições de Al_2O_3 e Y_2O_3 . *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 52, n. 323, p. 180–183, 2006.
- SANTOS, S. A. S. Sinterização do sic aditivado com pós nanométricos de Al_2O_3 Y_2O_3 –LiF. *Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia*, 2011.
- SCHIAVON, M. A. et al. Vidros de oxicarbeto de silício obtidos a partir de polissiloxanos. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 38, p. 972–979, 2015.
- SCHRODER, F. C. et al. Levantamento em campo da rugosidade equivalente de tubos metálicos. [sn], 2011.
- SHAW, D. J. *The solid-liquid interface*. In: (Ed.). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. [S.l.]: Grã-Bretanha, 1992. 151-159 p.
- SILVA, L. C. d. R.; RODRIGUES, O.; MOREIRA, D. Produção de carbetos de silício em escala piloto. *XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Belo Horizonte - MG, 2019. 18 de dezembro de 2018.
- SILVA, M. D. et al. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 60, p. 323–331, 2014.
- SIMBA, B. et al. Strength improvement of LPS-SiC ceramics by oxidation treatment. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Elsevier, v. 28, n. 4, p. 484–488, 2010.
- SKAF, T. B. Sinterização e comportamento dinâmico do aluminato de magnésio aditivado com LiF e CaO. Trans Tech Publications, Ltd., Switzerland, p. 195–198, 2014.
- STRECKER, K. et al. Liquid phase sintering of silicon carbide with aln/yttrium, alumina/yttrium and silicate/yttrium additions. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 2, n. 4, p. 249–254, 1999.
- TRINDADE, A. et al. Alumina com adições de nióbia, sílica e magnésia para proteções balísticas. *Anais do Congresso Anual da ABM- 72nd ABM Annual Congress*, São Paulo, SP, Outubro 2017.
- UPASANI, M.; YADAV, P. J. Combustion synthesis. *Combustion Synthesis and Structural Characterization of YAG: Influence of Fuel and Si Doping*, v. 26, n. 1, p. 22–32, April 2017.

VILLALOBOS, G. R.; SANGHERA, J. S.; AGGARWAL, I. D. Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 88, n. 5, p. 1321–1322, 2005.

WACHTMAN, J. B. *Structural Caramics*. [S.l.]: Academic Press Inc, 1989.

WAKAI, F. et al. Coarsening and grain growth in sintering of two particles of different sizes. *Acta materialia*, Elsevier, v. 53, n. 5, p. 1361–1371, 2005.

YAO, Y.; LEE, S.; LI, F. Direct Synthesis of 2H–SiC Nanowhiskers. *Chemical Physics Letters*, Hong Kong, v. 381, n. 6, p. 628–633, 4 November 2003 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1487926>>.

YUAN, Z. et al. Effect of solid loading on properties of reaction bonded silicon carbide ceramics by gelcasting. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 92, p. 50386–50392, 2014.

ZUO, R. et al. Liquid-phase sintering, microstructural evolution, and microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{SnO}_6\text{-LiF}$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 101, n. 2, p. 569–576, 2018.

ANEXO A – INFORMAÇÕES CARBETO DE SILÍCIO SIC-1

Tabela 22 – Propriedades do Pó Comercial SiC-1

Unidades	Valores
Tamanho de Partícula	0,6 μm
Área Superficial	15,2 m^2/g
Densidade	3,21 g/cm^3
Silício Livre	0,05 %
Carbono Livre	0,20 %
Fe_2O_3	0,00 %

Fonte: Adaptado Fiven (2021)

ANEXO B – INFORMAÇÕES CARBETO DE SILÍCIO SiC-2

Tabela 23 – Propriedades do Pó comercial SiC-2

Unidades	Valores
Temperatura de Sinterização	1930 °C
Tamanho de Grânulos	100 - 250 μm
Al ₂ O ₃	5,50 %
Y ₂ O ₃	3,50 %
Ligante	6,00 %
Umidade	1,00 %

Fonte: Adaptado Fiven (2021)

ANEXO C – INFORMAÇÕES - FLUORETO DE LÍTIO

Tabela 24 – Propriedades do LiF

Unidades	Valores
Temp. de Fusão	845 °C
Temp. de Ebulição	1650 °C
Tamanho de partícula	44 μm
Densidade	2,64 g/cm^3
SO_4	0,04 %
Fe_2O_3	0,00 %
Acidez em HF	< 0,0001 %
Alcalinidade em Li_2CO_3	< 0,0001 %
Alcalinidade em LiOH	0,01 %

Fonte: Adaptado Alfa Aesar (2021)

ANEXO D – TABELA DE RUGOSIDADE

MATERIAL DA TUBULAÇÃO	RUGOSIDADE (mm)
Aço inox	0,002
Aço comercial	0,046
Aço rebitado	3,0
Aço enferrujado	2,0
Ferro fundido	0,26
Ferro forjado	0,046
Ferro galvanizado	0,15
Cobre	0,002
Plástico	0,0015
Vidro	Liso
Concreto liso	0,04
Borracha lisa	0,01
Madeira	0,5

Figura 58 – Tabela Comparativa de Rugosidade.

Fonte: Adaptado SCHRODER et al. (2011).

ANEXO E – DADOS ESTATÍSTICOS - CORPOS VERDES

Os minigráficos fornece uma representação visual de dados para mostrar tendências de uma série de valores, como aumentos ou reduções sazonais, ciclos econômicos, ou para realçar valores máximos e mínimos. No presente estudo o minigráfico representa a média versus cada valor estudado.

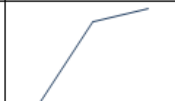


Composição →	1,00%		
Corpo de Prova	Massa (g)	Altura (mm)	Densidade (g/cm ³)
1	1,467	4,700	1,766
2	1,534	4,650	1,867
3	1,545	4,900	1,784
Média	1,501	4,700	1,784
Desvio Padrão	0,042	0,132	0,054
Minigráficos			

Figura 59 – Dados dos Corpos Verdes D1 (1,0 % de peso de LiF).




Composição →	0,50%		
Corpo de Prova	Massa (g)	Altura (mm)	Densidade (g/cm ³)
1	1,540	4,200	2,075
2	1,511	4,300	1,988
3	1,526	4,200	2,056
Média	1,519	4,200	2,056
Desvio Padrão	0,015	0,058	0,045
Minigráficos			

Figura 60 – Dados dos Corpos Verdes D2 (0,50 % de peso de LiF).




Composição →	0,10%		
Corpo de Prova	Massa (g)	Altura (mm)	Densidade (g/cm ³)
1	1,533	4,050	2,142
2	1,516	4,150	2,067
3	1,534	4,050	2,143
Média	1,525	4,050	2,142
Desvio Padrão	0,010	0,058	0,044
Minigráficos			

Figura 61 – Dados dos Corpos Verdes D3 (0,10 % de peso de LiF).




Composição →	SiC		
Corpo de Prova	SiC	Altura (mm)	Densidade (g/cm ³)
1	1,535	4,200	2,068
2	1,560	4,200	2,102
3	1,534	4,200	2,067
Média	1,535	4,200	2,068
Desvio Padrão	0,015	0,000	0,020
Minigráficos			

Figura 62 – Dados dos Corpos Verdes D4 (0,0 % de peso de LiF).




Composição →	LiF-Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃		
Corpo de Prova	Massa (g)	Altura (mm)	Densidade (g/cm ³)
1	1,5264	2,850	3,031
2	1,5279	2,840	3,044
3	1,5485	2,860	3,064
Média	1,5279	2,850	3,044
Desvio Padrão	0,0123	0,010	0,017
Minigráficos			

Figura 63 – Dados dos Corpos Sinterizados - LiF - Alumina - Ítria.

ANEXO F – DADOS ESTATÍSTICOS - CORPOS SINTERIZADOS

Composição →		0,50%		
Corpo de Prova	Massa (g)	Altura (mm)	Densidade (g/cm³)	
1	1,230	3,900	1,784	
2	1,242	3,700	1,900	
3	1,233	3,750	1,860	
Média	1,233	3,750	1,860	
Desvio Padrão	0,007	0,104	0,059	
Minigráficos				

Figura 64 – Dados dos Corpos Sinterizados D2 (0,50 % de peso de LiF).

Composição →		0,10%		
Corpo de Prova	Massa (g)	Altura (mm)	Densidade (g/cm³)	
1	1,314	3,900	1,907	
2	1,331	4,000	1,883	
3	1,334	4,000	1,887	
Média	1,331	4,000	1,887	
Desvio Padrão	0,010	0,058	0,013	
Minigráficos				

Figura 65 – Dados dos Corpos Sinterizados D3 (0,10 % de peso de LiF).

Composição →		SiC		
Corpo de Prova	SiC	Altura (mm)	Densidade (g/cm³)	
1	1,345	3,700	2,056	
2	1,356	3,600	2,131	
3	1,359	3,900	1,972	
Média	1,356	3,700	2,056	
Desvio Padrão	0,008	0,153	0,080	
Minigráficos				

Figura 66 – Dados dos Corpos Sinterizados D4 (0,0 % de peso de LiF).


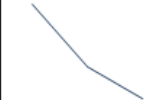

Composição →	LiF-Al₂O₃-Y₂O₃		
Corpo de Prova	Massa (g)	Altura (mm)	Densidade (g/cm³)
1	1,4472	2,830	2,894
2	1,4601	2,810	2,940
3	1,4785	2,800	2,988
Média	1,4601	2,810	2,940
Desvio Padrão	0,0157	0,015	0,047
Minigráficos			

Figura 67 – Dados dos Corpos Sinterizados - LiF - Alumina - Ítria